

Trabajo Fin de Grado

Estudio de eliminación de antibióticos durante
las etapas de una estación de tratamiento de agua
potable

Antibiotic elimination study during the stages of
drinking water treatment station.

Autor

Eduardo Hernando Giménez

Director

Rosa Mosteo Abad

ESCUELA DE ARQUITECTURA E INGENIERÍA DE ZARAGOZA. Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2021



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe entregarse en la Secretaría de la EINA, dentro del plazo de depósito del TFG/TFM para su evaluación).

D./D^a. Eduardo Hernando Giménez con número de DNI 73220681C, en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza, Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado, Estudio de eliminación de antibióticos durante las etapas de una estación de tratamiento de agua potable (Título del Trabajo), es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin sercitada debidamente.

Zaragoza, 23/06/2021

Fdo:

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias a mi tutora en este trabajo, Rosa Mosteo, y al departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la EINA por su colaboración y entrega en todo momento durante esta etapa, en un año como este en el que para todos ha sido todo un poco más difícil.

Estudio de eliminación de antibióticos durante las etapas de una estación de tratamiento de agua potable

RESUMEN

La actual situación de la sociedad crea la necesidad de buscar nuevas alternativas para llegar a una mayor eficiencia en la perseverancia del cuidado del planeta. Poco a poco se van encontrando contaminantes orgánicos generados por el hombre los cuales no se tenían en cuenta y están afectando al medioambiente, como pueden ser en nuestro caso los antibióticos. Por esto es de vital importancia buscar el mejor rendimiento de las Estaciones de Tratamiento de Agua Potable (ETAP), para poder disponer de un agua de calidad sin perjudicar al ecosistema.

El proyecto se enfoca en el estudio de variables a poder modificar de una ETAP para así encontrar su máximo rendimiento, utilizando como principal novedad el uso de Ferrato Potásico, un coagulante alternativo el cual no se utiliza actualmente pero que diferentes estudios han obtenido muy buenos resultados en cuanto a su capacidad oxidante. El tratamiento propuesto se basa en dos etapas, una de Coagulación-Floculación-Decantación (CFD) en donde se añadirá el coagulante seleccionado, seguido de una etapa de adsorción con carbón activo.

En este estudio, se valora la capacidad oxidante y desinfectante del tratamiento combinado de estos dos procesos sobre los antibióticos, realizando previamente numerosos experimentos preliminares con cafeína como contaminante orgánico modelo para optimizar el proceso de CFD. Como resultados principales relativos a la optimización del proceso se obtiene que los factores más importantes son la concentración de coagulante, el pH en el que se trabaja y la condición de operación agitación-tiempo.

Una vez ajustadas las condiciones de operación, los resultados de eliminación del proceso de CFD de antibióticos presentan valores medios del 47%, mientras que con el proceso completo se consigue eliminar más del 50%. En cuanto a la Trimetoprima es una excepción, ya que da una respuesta diferente al tratamiento, obteniendo resultados totalmente diferentes.

Respecto a la capacidad desinfectante del tratamiento combinado propuesto, cabe destacar que se alcanzan valores de inactivación superiores al 90% sin necesidad de añadir agentes desinfectantes convencionales como el cloro.

ÍNDICE

1. Introducción y Objetivos.....	1
2. Fundamento de los procesos de Coagulación-Floculación-Decantación (CFD) y adsorción	5
2.1. Proceso de CFD basada en Ferrato Potásico	5
2.2. Proceso de adsorción	8
3. Procedimiento experimental y metodología analítica	10
3.1. Selección de contaminantes emergentes	10
3.2. Materiales, reactivos y equipos	11
3.3. Parámetros indicadores de control	12
3.4. Procedimiento general de trabajo	12
3.4.1. Muestras	13
3.4.2. Preparación del ensayo	14
3.4.3. Coagulación-Floculación-Decantación	14
3.4.4. Etapa de adsorción con Carbón Activo	16
3.5. Planificación de experimentos	17
4. Resultado y analisis	19
4.1. Influencia de variables en el proceso de oxidación	19
4.1.1. Observaciones.....	19
4.1.2. Resultados preliminares	21
4.2. Capacidad oxidante del proceso de CFD	21
4.2.1. Efecto de la concentración de Ferrato Potásico	21
4.2.2. Efecto del pH y las condiciones de operación de CFD	23
4.2.3. Selección de condiciones de operación óptimas	25
4.3. Proceso combinado de CFD y adsorción	27
4.4. Comparativa con coagulantes convencionales	28
4.5. Eliminación de antibióticos mediante el proceso de CFD y adsorción	29
4.6. Capacidad desinfectante del proceso de CFD y adsorción	30

5. Conclusiones	34
6. Bibliografía.....	35
Listas de figuras	37
Lista de tablas.....	39
Anexo I - Equipos de trabajo	41
Anexo II - Recopilación de datos	45

1. Introducción y objetivos

El aumento de la población, actividades industriales y actividades recreativas ha producido un crecimiento de los núcleos urbanos, que a su vez acarrea y complica el suministro de uno de los elementos indispensables para la vida, el agua. Además, el uso por parte del hombre, a parte de los compuestos aportados por el medio natural, ha generado una contaminación del agua sin la posibilidad de un uso directo sin antes haber realizado una previa corrección de varios parámetros. En las Estaciones de Tratamientos de Agua Potables (ETAP) es en donde se realiza el tratamiento de potabilización previo al consumo humano de agua.

Las aguas dulces constituyen un recurso escaso, amenazado y en peligro. El 97.5% del agua en la tierra se encuentra en forma de agua salada en mares y océanos, únicamente el 2.5% restante es agua dulce. Del total de agua dulce en el mundo, 69% se encuentra en los polos y en las cumbres de las montañas más altas y se encuentra en un estado sólido. Solo el 1% del agua dulce circula por las cuencas hidrográficas en forma de arroyos y ríos y se depositan en lagos, lagunas y en otros cuerpos superficiales de agua y en acuíferos.

De acuerdo con los estudios sobre los balances hídricos del planeta solamente el 0.007% de las aguas dulces se encuentran realmente disponibles a todos los usos humanos directos. De esta pequeñísima porción dependen procesos sociales vitales.

Las causas de contaminación del agua pueden ser muy variadas, por ejemplo, la filtración del mercurio presente en la corteza de la Tierra, pueden contaminar los océanos, ríos, lagos, canales y embalses. Sin embargo, lo habitual es que el deterioro del agua proceda de las actividades humanas y sus consecuencias, que se detallan a continuación:

- Calentamiento global por la emisión de CO₂ hace que aumente la temperatura del agua haciendo que esta reduzca su nivel de oxígeno.
- La deforestación puede agotar las fuentes hídricas y generar residuos orgánicos que sirven de caldo de cultivo para bacterias contaminantes.
- Los vertidos de productos químicos procedentes de actividades industriales, agrícolas y ganaderas, estos sectores son unas de las causas principales de la eutrofización del agua.
- Aguas procedentes de basuras o vertidos fecales, las cuales se calcula que más del 80% están sin depurar, llegando al mar y ríos.
- El tráfico marítimo es también un importante contaminador de aguas ya que generan plásticos o derrames de combustible.

Los contaminantes emergentes, se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero si la preocupación por las posibles consecuencias de la misma.

La detección de estos contaminantes en el medio ha sido posible sólo recientemente gracias al desarrollo de nuevas y más sensibles tecnologías analíticas. Entre los contaminantes emergentes presentes en el agua cabe destacar fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas de abuso, y productos de cuidado y de higiene personal [1].

La presencia de estas sustancias orgánicas, denominadas compuestos emergentes, no se controla generalmente en la actualidad en las aguas debido a que no están reguladas por su carácter “novedoso”.

El desconocimiento que existe sobre estos contaminantes ha impulsado diferentes líneas de investigación en organismos como la OMS, la EPA o la Comisión Europea. El objetivo: estudiar los efectos de los contaminantes emergentes y encontrar soluciones a su presencia en las aguas.

Entre los contaminantes emergentes presentes en el agua cabe destacar fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas de abuso, y productos de cuidado y de higiene personal.

Se sabe que estos microcontaminantes no se eliminan completamente en las estaciones depuradoras donde se realizan los tratamientos de las aguas residuales, ya que pueden acumularse en medios acuáticos naturales. Una vez que llegan ahí, provocan daños y efectos negativos al equilibrio de los ecosistemas y en las especies que estos albergan (salud de las personas, la biodiversidad y el medio ambiente).

La aparición de elementos no deseables y tóxicos, en cuanto a concentraciones poco comunes, tiene lugar en el denominado “ciclo del agua”, tal y como se representa en la *Figura 1*. El origen principal de los denominados contaminantes emergentes esta en los vertidos urbanos, vertidos industriales de contaminación difusa y vertidos de las industrias agrícolas y ganaderas [2].

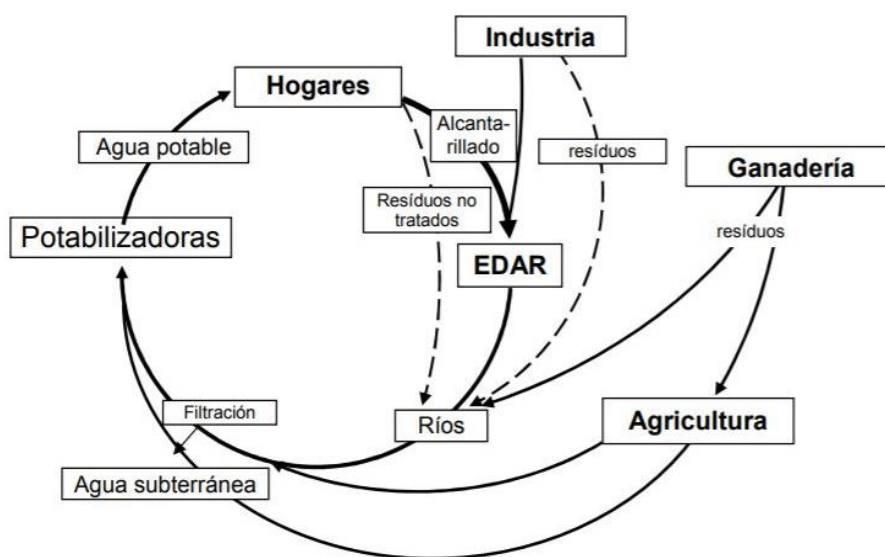


Figura 1. Esquema del Ciclo del Agua

Cabe destacar los productos farmacéuticos que tienen como uno de los orígenes principales las aguas residuales urbanas. Estos compuestos no suelen ser persistentes y algunos de ellos se degradan en las depuradoras de aguas residuales urbanas, pero habitualmente los sistemas convencionales de depuración (EDAR) no son capaces de degradarlos, lo que exige el desarrollo de nuevos sistemas de eliminación. Los contaminantes emergentes (CE) son compuestos cuyo vertido puede suponer un problema sanitario y ambiental que aún no está suficientemente investigado ni regulado. Son contaminantes no necesariamente persistentes, pero solubles en agua por lo que son capaces de penetrar en todas las etapas del ciclo del agua.

Las fuentes primarias de productos farmacéuticos que aparecen en las aguas superficiales son debido a la excreción, limpieza e higiene a través de efluentes de aguas residuales municipales, tratadas o no tratadas que se descargan en los receptores de agua superficiales. Estas se descargan junto con la eliminación inadecuada de desechos farmacéuticos y el exceso de medicación por parte de los consumidores, así como la atención médica e instalaciones veterinarias en alcantarillas y desagües.

Los productos farmacéuticos utilizados en medicina veterinaria se vierten al suelo o directamente a las aguas superficiales sin pasar por una depuradora, lo que dificulta mucho su control y seguimiento. Los productos farmacéuticos utilizados en las piscifactorías se liberan directamente en aguas superficiales.

La contaminación de las aguas subterráneas por productos farmacéuticos es una preocupación sustancial en los diferentes tipos de efluentes, debido a su alta movilidad acuosa, la bioactividad diseñada y los gradientes hidráulicos impulsados por efluentes. Se observa una fuerte conectividad hidrológica entre las aguas superficiales y subterráneas.

El agua costera se considera el sumidero definitivo de aguas residuales y otros subproductos de las actividades humanas. Los productos farmacéuticos en aguas marinas representan una amenaza para el medio ambiente acuático ambiente, con efectos tales como toxicidad aguda y crónica para los organismos acuáticos, acumulación en el ecosistema, así como amenazas para la salud humana [3].

Dentro de los productos farmacéuticos encontramos los antibióticos, los cuales son unos de los que más presencia tienen en el agua dentro de los contaminantes emergentes.

La presencia de este tipo de contaminantes en las aguas superficiales tal y como se ha indicado previamente, hace pensar que puedan estar presentes en las aguas de entrada a una potabilizadora por lo que se considera de interés evaluar la capacidad de tratamientos que se utilizan habitualmente en estas instalaciones en la eliminación de dichas sustancias de carácter orgánico.

En este trabajo fin de grado se va a evaluar la capacidad oxidante y desinfectante del proceso combinado y compuesto por una etapa de Coagulación-Floculación-Decantación basada en el ferrato potásico, y etapa de adsorción con carbón activo con la finalidad de reducir la concentración de los antibióticos objeto de estudio e inactivar microorganismos potencialmente patógenos presentes en aguas superficiales.

El ferrato potásico se caracteriza por su alta capacidad oxidante que combinado con la capacidad coagulante le sitúan como un buen candidato para su uso en el tratamiento de aguas que contienen antibióticos y microorganismos. Existe poca literatura en la que se proponga el uso de Coagulación-Floculación-Decantación basada en el uso de ferrato en plantas potabilizadoras [4]. En la actualidad el grupo de investigación “Agua y Salud Ambiental” está investigando la aplicación de este reactivo en depuración de aguas [5] y los resultados obtenidos son prometedores por lo que se considera de interés su aplicación tanto como oxidante como desinfectante en aguas superficiales, habitualmente aguas de entrada a las potabilizadoras.

Por lo tanto, el objeto principal de este trabajo se desglosa en los siguientes objetivos secundarios:

- Investigación del poder oxidante de ferrato de potasio en aguas superficiales.
- Investigación del poder desinfectante del ferrato de potasio en aguas superficiales.
- Estudio de la eliminación de antibióticos mediante el proceso combinado de Coagulación-Floculación-Decantación y Carbón Activo, utilizando como coagulante el ferrato de potasio.
- Estudio de la capacidad oxidante y desinfectante mediante el proceso combinado de Coagulación-Floculación-Decantación y Carbón Activo, utilizando como coagulante el ferrato de potasio.

Este trabajo se enmarca en los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) que son 17 retos cuyo fin es erradicar la pobreza, proteger el planeta y garantizar que todas las personas del mundo sin distinción gocen de paz y prosperidad. En 6º lugar se encuentra el reto “Agua limpia y saneamiento”, que consiste en lograr el acceso universal y equitativo al agua potable de forma asequible para todos. Mejorar la calidad del agua, reduciendo la contaminación y aumentando el reciclado y la reutilización sin riesgos a nivel mundial.

Para finalizar indicar que esta investigación ha sido financiada por el Grupo de Investigación DGA_FSE Agua y Salud Ambiental, perteneciente a la Universidad de Zaragoza (Ref: B43-20R) y se ha desarrollado en el laboratorio que tiene a su disposición en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la EINA.

2. Fundamento de los procesos de Coagulación-Floculación-Decantación (CFD) y adsorción

2.1 Proceso de CFD basada en Ferrato Potásico

El proceso de coagulación–floculación consiste en añadir al agua determinados aditivos químicos con el objetivo de favorecer la sedimentación de materia coloidal no sedimentable o aumentar la rapidez de sedimentación por la formación de flóculos. Este proceso se utiliza desde hace muchos años para la limpieza de aguas debido a su efectividad y sencillez [6].

Las partículas (materia orgánica, materia inorgánica y organismos biológicos como algas o virus) disueltas y suspendidas están presentes en la mayoría de las aguas naturales. Estas surgen principalmente de la erosión de la tierra, la disolución de minerales y la descomposición de la vegetación, así como de algunos vertidos de desechos domésticos e industriales. Estas partículas deben eliminarse ya que afectan a la calidad del agua deteriorándola.

El proceso de coagulación-floculación-separación consta de los siguientes pasos:

- Coagulación-floculación: Como se ve en la *Figura 2* el uso de reactivos químicos para desestabilizar y aumentar el tamaño de las partículas y hacer que se agreguen en flóculos mediante agitación.

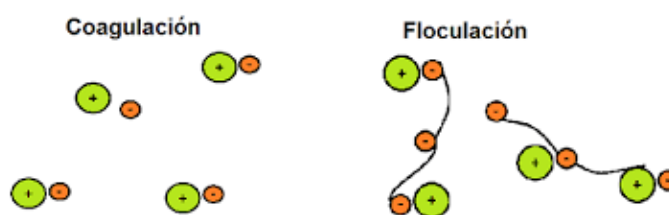


Figura 2. Efecto de la coagulación-floculación sobre las partículas

Los principales coagulantes y floculantes utilizados para desestabilizar las partículas y producir flóculos en agua son: Sulfato de Aluminio, Aluminato de Sodio, Cloruro de Aluminio, Cloruro Férrico, Sulfato Férrico, Sulfato Ferroso, etc. En el caso de uso de este proceso en instalaciones de potabilización de agua, el coagulante utilizado son las sales de alúmina.

- Una separación física de los sólidos de la fase líquida. Esta separación generalmente se logra por sedimentación (decantación), flotación o filtración.

En esta investigación se estudia la aplicación de Ferrato Potásico como coagulante en el proceso CFD. Cabe destacar que este reactivo tiene capacidad coagulante y oxidante lo que le hace un buen candidato para usos en los que se quiere reducir la concentración de sustancias orgánicas además de para separar materia particulada.

El Ferrato Potásico es el compuesto químico con la fórmula K_2FeO_4 . Esta sal púrpura es paramagnética y es un raro ejemplo de un compuesto de hierro (VI). En la mayoría de sus compuestos, el hierro tiene el estado de oxidación +2 o +3 (Fe^{2+} o Fe^{3+}). Reflejando su alto estado de oxidación, el FeO_4^{2-} es un poderoso agente oxidante.

La metodología para la síntesis del ion ferrato [Fe(VI)] tiene tres categorías [7]:

- Métodos termoquímicos: A partir de la fundición de sales ferrosas en medios alcalinos fuertes con un flujo continuo de oxígeno.
- Métodos químicos: Oxidación de las sales de hierro en soluciones alcalinas utilizando agentes oxidantes, hipocloritos metálicos, bajo condiciones altas de presión y temperatura.
- Métodos electroquímicos: Aplicación directa de corriente eléctrica sobre ánodos de sacrificio de alambres de hierro en medios ácidos y alcalinos.

Este compuesto presenta una estructura tetraédrica, donde por medio de los enlaces covalentes el átomo central [Fe(VI)] está unido a los átomos de O₂, tal y como se puede ver en la *Figura 3*.

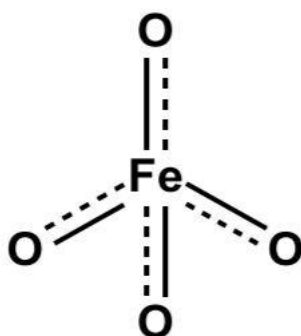
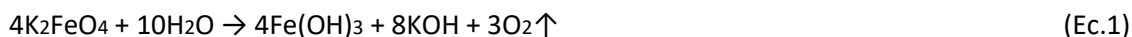


Figura 3. Estructura tetraédrica del [Fe(VI)]

El color de la disolución con ferrato es un parámetro que aporta mucha información; cuando presenta un color morado, indica la presencia de iones Fe^{6+} , el color rojo/marrón va apareciendo con su degradación y por lo tanto formación de iones Fe^{3+} .

El color de la disolución se ve muy afectado por el pH de la disolución y la concentración de ferrato. Además, a mayor tiempo de tratamiento, más tiempo para su degradación.

El ferrato de potasio (K_2FeO_4) es demasiado reactivo, como lo indica el hecho de que se descompone en contacto con el agua, su grado de descomposición depende de la concentración de ferrato inicial, de los iones coexistentes, del pH y de la temperatura de la disolución:



Es importante determinar las condiciones óptimas para la máxima reducción de ferrato en su uso ya que si no habrá que gastar más recursos en eliminar el ion ferrato una vez finalizado el tratamiento [5].

Su aplicación principal en el tratamiento de agua es por su carácter oxidativo, donde el hierro se encuentra en un estado de oxidación +6, posee un elevado potencial de semipila: $E^0 = +2,2$ V. Desgraciadamente, el ion ferrato es inestable.

Además, se ha demostrado que en condiciones ácidas la capacidad de oxidación y reducción del ferrato (VI) es superior a todos los oxidantes que se usan en la actualidad para tratamiento de aguas [8].

Además de su capacidad oxidativa también tiene propiedades coagulantes y desinfectantes como se ha demostrado en varias investigaciones [4].

En la *Tabla 1* se ve la capacidad del ferrato para oxidar y eliminar diferentes compuestos, al igual que en la *Tabla 2.4* se muestra su capacidad desinfectante [9].

Tabla 1. Capacidad oxidante del ferrato de potasio (IV) sobre diferentes compuestos

	Compuesto	%Eliminación
Oxidable	Etanol	Mas del 80
	Sulfuro de hidrógeno	
	Compuestos carboxílicos	
	Ácidos amínicos, fenol, 1,2 dioles	
	Formaldehído	
	Compuestos orgánicos nitrogenados	
	Azufre alifático	
	Nitrosaminas	
	Tiourea	
	Tiosulfatos	
	Oxianiones de cloro	
	Compuestos de hidracina	
	Naftaleno	
	Tricloro etileno	
Semi-oxidable	Nitrobenceno	Menos de 20
No oxidable	Bromodiclorometano	Cercano a 0
	1,2 diclorobenceno	

Tabla 2. Capacidad desinfectante del ferrato de potasio (IV)

Eficiencia de eliminación	Tiempo de contacto (min)	pH	Concentración de ferrato (VI)
100% en microorganismos	-	-	0-50 ppm
99% en E.Coli	7	8.2	6 mg/L
99,9% en E.Coli	18	8.2	2,5 mg/L
99,9% en E.Coli	-	-	8 mg/L
99% en F2 Colifagos	22	7.8	1 mg/L
99,9% en F2 Colifagos	30	7.8	10 mg/L

Diferentes investigaciones observan que la sal de ferrato (VI) puede desinfectar microorganismos, degradar parcialmente y oxidar las impurezas orgánicas e inorgánicas, eliminar partículas en suspensión con una dosificación y mezcla en el proceso [10], objetivo del presente trabajo de investigación.

2.2 Proceso de adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida), por ello se considera como un fenómeno de superficie. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama “adsorbato” y la fase sólida se llama “adsorbente”.

La adsorción es el resultado de las interacciones entre el sólido y las moléculas en solución. La adsorción puede clasificarse básicamente en fisisorción y quimisorción. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo Van der Waals, y la molécula fisisorbida mantiene su identidad química. Mientras que, en la quimisorción, las energías de las interacciones son del mismo orden de magnitud que en una reacción química.

El carbón activado, es el adsorbente más utilizado en el tratamiento de aguas. Es un tipo de carbón cuya estructura es porosa como se puede ver en la *Figura 4*, lo que lo hace capaz de adsorber compuestos que se encuentren en líquidos y gases, eliminando así estos de las corrientes a tratar, siendo efectivos para remover los contaminantes emergentes. Por ello, es uno de los materiales más empleados en los procesos de adsorción. Se puede utilizar en una amplia variedad de sectores y situaciones, especialmente en el tratamiento de contaminantes orgánicos en las aguas residuales industriales, así como en potabilizadoras [11].

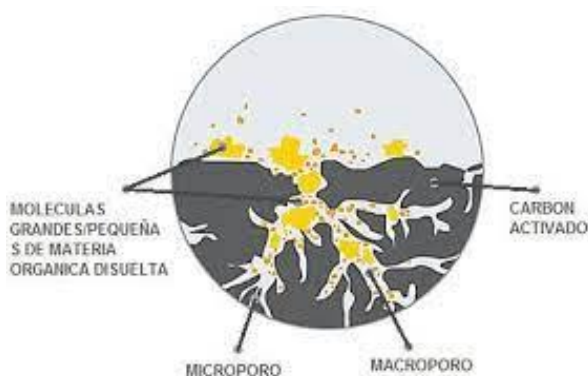


Figura 4. Imagen microscópica de los poros del carbón activo

El carbón activo puede ser producido industrialmente de casi cualquier materia orgánica con altas cantidades de carbono y bajo contenido en materia inorgánica, como por ejemplo la madera; cáscaras de frutos secos; ciertos polímeros; y la biomasa. Esta producción es realizada mediante reacción con gases (como dióxido de carbono o aire), por activación física (por ejemplo, con vapor de agua) o siendo tratado adicionando ciertos productos químicos (como el ácido fosfórico) al proceso de carbonización llamado activación química.

Por ello, todo carbón puede adsorber de por sí, pero activando éste se consigue que se haga poroso, amplificando así la superficie de adsorción y, con ello, la capacidad de adsorción. Además, debido a que las fuerzas de unión entre el carbón y el adsorbente no son demasiado fuertes, es posible eliminar el adsorbente del carbón activo, posibilitando de nuevo el uso de este como adsorbente. Esto es lo que se conoce como la regeneración del carbón activo.

La razón principal del uso del carbón activado es debido a su relación área por gramo, alcanzándose valores que se sitúan en torno a 500 m^2 . Por otro lado, el carbón activado tiene una baja selectividad de retención, aunque retendrá primordialmente moléculas apolares y de gran volumen molecular (compuestos orgánicos) que inorgánicas como puede ser el agua u oxígeno.

Recientemente se ha estudiado el uso de carbón activado para adsorber contaminantes de los productos farmacéuticos (principalmente compuestos aromáticos). La principal ventaja de utilizar carbón activado para eliminar productos farmacéuticos es que no genera productos tóxicos o farmacológicamente activos. De acuerdo con la literatura, los carbones activados generalmente demostraron una alta capacidad para adsorber productos farmacéuticos, dependiendo del tipo de carbón activado, la composición farmacéutica y la química de la solución [11].

Se han realizado numerosos estudios sobre la adsorción de compuestos aromáticos en solución acuosa, pero se deben establecer los mecanismos subyacentes para mejorar la efectividad de este proceso para eliminar estos contaminantes [12].

Según Moles et al (2020) el proceso de adsorción basado en carbón activo es capaz de eliminar el 28% de enrofloxacin y el 67% de sulfadiazina tras 1 hora aplicando una dosis de 100mg/L de carbón activo en aguas de salida de depuradora.

3 Procedimiento experimental y metodología analítica

3.1 Selección de contaminantes

A. Contaminantes orgánicos.

Estudios recientes llevados a cabo en el grupo de investigación “Agua y salud ambiental” muestran la presencia en aguas superficiales de sulfadiazina, trimetoprima y enrofloxacin [4]. Por lo tanto, en esta investigación se seleccionan dichos antibióticos para su estudio en los tratamientos propuestos.

Además, para la puesta en marcha de los tratamientos, así como para el ajuste de condiciones de operación se utiliza la cafeína como contaminante modelo. Su uso se justifica como consecuencia de experiencia previa en el grupo de “Agua y Salud Ambiental”.

La cafeína es un alcaloide del grupo de las xantinas, sólido cristalino y blanco, que actúa como una droga psicoactiva, estimulante del sistema nervioso central. Además de encontrarse en el café o bebidas energéticas, se puede encontrar en diferentes productos farmacéuticos. Su estructura se expone en la *Figura 5*.

La sulfadiazina es un antibiótico de tipo sulfamida. Es usado contra bacterias patógenas actuando mediante la detención de la producción de ácido fólico dentro de la célula bacteriana, y es usada principalmente para el tratamiento de infecciones urinarias. Su estructura se expone en la *Figura 5*.

La trimetoprima es un antibiótico antimicrobiano con acción bactericida, del grupo de las diaminopirimidinas. Se usa para infecciones urinarias, gastrointestinales o respiratorias entre otras. Se elimina mayoritariamente (60-80%) de forma inalterada por la orina. Su estructura se expone en la *Figura 5*.

La enrofloxacin, altamente consumida, es un antibiótico que pertenece a la familia de las fluoroquinolonas. Desarrollado para uso exclusivo en medicina veterinaria para tratar infecciones respiratorias, digestivas, dérmicas y genitourinarias. Es uno de los grupos que aparecen más habitualmente en las matrices acuosas. Su estructura se expone en la *Figura 5*.

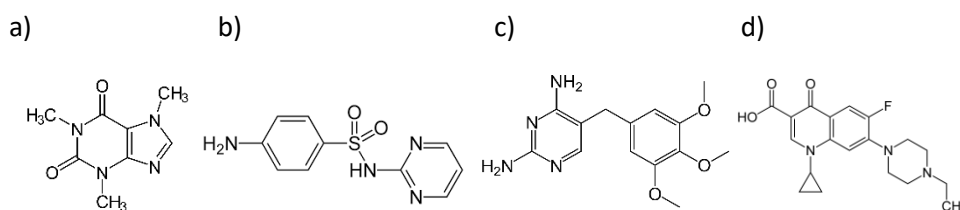


Figura 5. Estructura molecular de la cafeína (a), sulfadiazina (b), trimetoprima (c) y de la enrofloxacin (d)

B. Contaminantes microbiológicos.

En esta investigación se utilizan los indicadores de microbiológicos E.coli y Coliformes Totales. Ambos indicadores son ampliamente utilizados para el control microbiológico en aguas.

3.2 Materiales, reactivos y equipos

A. Reactivos

- Cafeína anhidra: $C_8H_{10}N_4O_2$, nº CAS=58-08-2, Panreac
- Trimetoprima: $C_{14}H_{18}N_4O_3$, nº CAS=738-70-5, Sigma-Aldrich
- Enrofloxacin: $C_{19}H_{22}FN_3O_3$, nº CAS=93106-60-6, Sigma-Aldrich
- Sulfadiazina: $C_{10}H_{10}N_4O_2S$, nº CAS=68-35-9, Sigma-Aldrich
- Ferrato Potásico (VI)/ENVIFER: K_2FeO_4 , nº CAS=13718-66-6/12160-44-0, Nanoiron
- Sulfato de alumina
- Ácido sulfúrico: H_2SO_4 , nº CAS=7664-93-9, Panreac
- Hidróxido de sodio: $NaOH$, nº CAS=1310-73-2, Panreac
- Carbón Activo
- Agua del Canal Imperial
- Agua destilada MiliQ

B. Materiales

- Vidrios de reloj como soporte para pesar el ferrato, antibióticos y carbón activo.
- Espátula de laboratorio para verter los reactivos
- Placa de Petri
- Agitador magnético
- Micropipeta
- Pipetas pasteur
- Frasco para filtrar
- Frascos de 10mL
- Cubeta de cuarzo
- Matraces aforados de 500 mL, 1000 mL y 2000 mL
- Vasos de precipitados de 100 mL, 250 mL y 1000 mL
- Probeta de 500 mL
- Filtros a presión de 0,45 μm

C. Equipos

En el Anexo I se muestran imágenes de los equipos utilizados.

- Balanza de precisión (Sartorius)
- Placa agitadora
- Jar Test
- pH-metro
- Turbi-metro
- Espectrofotómetro
- Equipo de filtración
- Contador de Colonias

3.3 Parámetros indicadores de control

En la *Tabla 3* se muestran los parámetros, analítica e instrumentación para el análisis de las muestras de agua.

Tabla 3. Desglose de los parámetros medidos para el análisis de agua

PARÁMETRO	EQUIPO	RANGO	ERROR
pH	pH-metro CRISON GLP 21	1-14	±0,02
Turbidez	HANNA LP2000		
Cafeína	Espectrofotómetro Helios UV-VIS ThermoSpectronic	$\lambda = 272$	-
Enrofloxazina	Espectrofotómetro Helios UV-VIS ThermoSpectronic	$\lambda = 271$	-
Trimetoprima	Espectrofotómetro Helios UV-VIS ThermoSpectronic	$\lambda = 202$	-
Sulfadiazina	Espectrofotómetro Helios UV-VIS ThermoSpectronic	$\lambda = 254$	-
Ferrato	Espectrofotómetro Helios UV-VIS ThermoSpectronic	$\lambda = 510$	-
E-coli	Contador de colonias Interscience Scan 100	-	-
Coliformes Totales	Contador de colonias Interscience Scan 100	-	-

3.4 Procedimiento general de trabajo

Para optimizar el tratamiento considerado se utiliza como sustancia modelo la cafeína, tal y como se indica en el Apartado 3.1. Una vez optimizado, se tratan aguas con antibióticos.

El tratamiento se aplica principalmente a aguas reales que son fortificadas con los contaminantes orgánicos.

Para evaluar la capacidad desinfectante se tratan directamente las muestras sin necesidad de añadir más carga biológica. Además, en un ensayo se adiciona cafeína para analizar el efecto de una mayor presencia de contaminantes orgánicos sobre el poder desinfectante.

3.4.1 Muestras

En este TFG se utiliza principalmente agua fresca procedente del Canal Imperial. De manera adicional se utiliza agua desionizada en varios experimentos preliminares.

La muestra real procedente del Canal Imperial de Aragón, se recoge todos los días que se realiza experimento. En la *Tabla 4* se muestra la caracterización fisicoquímica del agua.

Tabla 4. Valores promedio iniciales de la muestra real de diferentes parámetros

Parámetros	Resultados
pH	8,1
Turbidez	70 NTU
E.Coli (UFC/100mL)	$2,5 \cdot 10^2$
Coliformes Totales (UFC/100mL)	$5,4 \cdot 10^4$

*Los valores de turbidez varían bastante ya que dependen de las condiciones climatológicas como puede ser la lluvia, sequia etc.

A continuación, se describe la metodología de preparación de muestras.

La disolución se preparará de 2L de agua para poder hacer 4 experimentos (dos por duplicado), se prepara una disolución de 1L en el caso de hacer solo un experimento por duplicado.

Para poder valorar con mejor claridad la capacidad de eliminación de antibióticos en aguas, se trabaja con muestras fortificadas que consisten en añadir a la muestra recogida del canal o agua desionizada el contaminante a estudiar en la concentración que interesa dentro del rango 5-20mg/L. Las muestras se caracterizan antes y después de añadir el contaminante.

Se preparan disoluciones fortificadas de 500mL para que la agitación de las palas en el jar test se optima, usando vasos de precipitado de 1L. Como se van a realizar dos experimentos al mismo tiempo (cuatro al hacerlo por duplicado), se separa 1L de los 2L preparados para su uso a continuación, pero siempre en agitación y así poder asegurar una mezcla homogénea.

Se extraen 50mL de la muestra fortificada para realizar el análisis de la concentración del contaminante orgánico objeto de estudio antes de iniciar la CFD.

Si las muestras se utilizan para evaluar la capacidad desinfectante se mide la concentración inicial que lleva el agua de E.Coli y Coliformes Totales.

3.4.2 Preparación del ensayo

Se estudia principalmente el uso de Ferrato Potásico como coagulante/oxidante, aunque en varios experimentos se añade sulfato de alúmina, un coagulante utilizado habitualmente en potabilización, para realizar una comparación entre el coagulante objeto de estudio y uno de uso convencional.

Esta etapa preliminar se realiza ajustando el pH a diferentes valores o sin ajustar, para así ver su protagonismo dentro del proceso. Además, hay que tener en cuenta las diferentes condiciones de operación que se utilizan, las cuales se detallan más adelante.

Se vierte 450mL de la muestra en un vaso de precipitados (*Figura 6*) de 1L. Se añade a la muestra la cantidad de ferrato (la mayoría de veces 200 mg/L) necesaria para obtener los mg/L indicados para el experimento. Se realiza una agitación rápida en la placa agitadora mientras se ajusta el pH si el experimento lo exige a la vez que se mide. Para ajustar pH, añadir unas gotas de H_2SO_4 o NaOH. Todo este proceso de reacción ocurre dentro del vaso de precipitados simulando una mezcla perfecta con la agitación en funcionamiento, como se observa en la *Figura 6*.

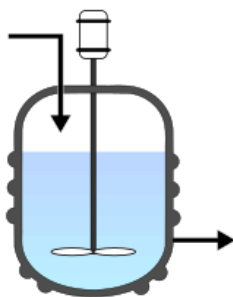


Figura 6. Esquema de un reactor de mezcla perfecta

3.4.3 Coagulación-Floculación-Decantación

En el siguiente esquema (*Figura 7*) se puede ver el proceso completo. En el proceso de CFD se utilizan dos condiciones de agitación/tiempo, las cuales se describen a continuación.

Condiciones de Agitación vs. Tiempo

CO1 o agitación corta:

- 1 minuto a 200 rpm en jar test
- 20 minutos a 40 rpm en jar test
- 60 minutos en reposo decantando

CO2 o agitación larga:

- 1 minuto a 150 rpm en jar test
- 120 minutos a 30 rpm en jar test
- 30 minutos en reposo decantando

Las condiciones de operación de agitación larga son de gran interés ya que en diferentes artículos [5] se han conseguido buenos resultados cuando el tratamiento se aplica a aguas superficiales.

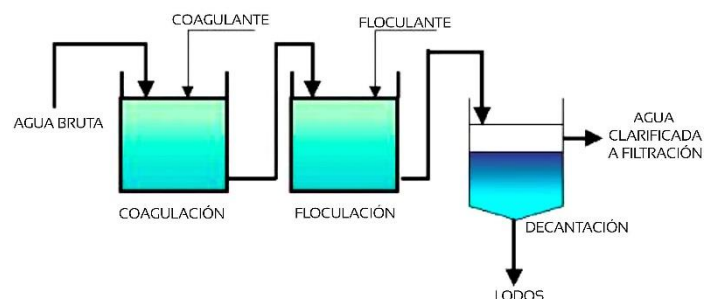


Figura 7. Esquema del proceso CFD

En la *Figura 8* muestra una fotografía real tomada durante el proceso experimental, en el momento inicial de la segunda parte de la agitación larga.



Figura 8. Foto tomada durante el proceso de CFD

Filtración y medida de parámetros

Una vez transcurrido el periodo de reposo se filtran 50mL para los análisis correspondientes.

La filtración es necesaria para realizar las medidas en el espectrofotómetro, para que los sólidos no afecten a la medida. También se utiliza de esta muestra filtrada una pequeña cantidad cuando no se han añadido antibióticos para así medir las Coliformes Totales y la E-Coli.

En el espectrofotómetro se mide la longitud de onda del ferrato, y del compuesto objeto de estudio, para así valorar el % eliminado de cada compuesto

Para la medida de turbidez y pH no hace falta filtrar la disolución, estas medidas se realizan mientras se va filtrando parte de la disolución.

3.4.4 Etapa de adsorción con Carbón Activo

Una vez realizado el proceso de CFD, la muestra se somete a una etapa posterior de adsorción con carbón activo. La concentración utilizada habitualmente en instalaciones de potabilización de aguas es de 10 mg/L [11]. En este punto del proceso se dispone de 400mL, en los cuales se añade el carbón activo y se deja con una agitación suave de la placa agitadora durante 30 minutos una vez adicionado el adsorbente.

En la *Figura 9* se muestra el carbón activo utilizado en el proceso experimental.



Figura 9. Imagen del carbón activo en polvo

Una vez acabado el experimento, se mide la turbidez y pH. Además, se vuelven a filtrar 50mL (en este punto se puede filtrar más cantidad si es necesario ya que no es necesario disponer de un volumen exacto al no tener más etapas posteriormente) para realizar una vez más las medidas correspondientes en el espectrofotómetro de los antibióticos o cafeína y del ferrato. En los experimentos aplicados para conocer la capacidad desinfectante se mide al final del tratamiento la concentración de Coliformes Totales, E.coli, turbidez y pH.

3.5 Planificación de experimentos

En la *Tabla 5* que aparece a continuación se muestran en formato tabla un resumen de la combinación de todos los experimentos realizados con los distintos parámetros tratados para el tratamiento de CFD mas carbón activo. El carbón activo está siempre en una concentración de 10 mg/L. En todos ellos se realizan pequeñas variaciones además de estar realizado por duplicado la mayoría, para así asegurar el correcto procedimiento del ensayo. La etapa de adsorción con carbón activo se realiza siempre con una concentración de adsorbente de 10 mg/L durante 30 minutos.

Tabla 5. Planificación de experimentos

Nº EXP	Matriz	Contaminante Orgánico	Concentración (mg/L)	Coagulante	Concentración (mg/L)	pH 0	Condiciones de agitación
1	Canal	Cafeína	10	Ferrato	100	-	CO1
2	Canal	Cafeína	5	Ferrato	100	-	CO1
3	Canal	Cafeína	10	Ferrato	200	-	CO1
4	Canal	Cafeína	10	Ferrato	20	-	CO1
5	Canal	Cafeína	20	Ferrato	100	-	CO1
6	Canal	Cafeína	20	Ferrato	100	-	CO1
7	Canal	Cafeína	20	Ferrato	200	-	CO1
8	Canal	Cafeína	20	Ferrato	200	-	CO1
9	Canal	Cafeína	20	Ferrato	300	-	CO1
10	Canal	Cafeína	20	Ferrato	300	-	CO1
11	Canal	Enrofloxazina	20	Ferrato	200	-	CO1
12	Canal	Enrofloxazina	20	Ferrato	200	-	CO1
13	Canal	Enrofloxazina	20	Ferrato	500	-	CO1
14	Canal	Enrofloxazina	20	Ferrato	500	-	CO1
15	Canal	Cafeína	20	Ferrato	500	-	CO1
16	Canal	Cafeína	20	Ferrato	500	-	CO1
17	Canal	Cafeína	20	Ferrato	200	4	CO1
18	Canal	Cafeína	20	Ferrato	200	4	CO1
19	Canal	Cafeína	20	Ferrato	200	9	CO1
20	Canal	Cafeína	20	Ferrato	200	9	CO1
21	Canal	Cafeína	10	Sulfato de Alúmina	10	-	CO1
22	Canal	Cafeína	10	Sulfato de Alúmina	25	-	CO1
23	Canal	Cafeína	10	Sulfato de Alúmina	50	-	CO1
24	Canal	Cafeína	10	Sulfato de Alúmina	75	-	CO1
25	Destilada	Cafeína	10	Ferrato	100	-	CO1
26	Destilada	Cafeína	10	Ferrato	100	-	CO1
27	Canal	Cafeína	10				CO1
28	Canal	Cafeína	10				CO1

Tabla 5. Planificación de experimentos (Continuación)

29	Canal	Cafeína	20	Ferrato	100	4	CO1
30	Canal	Cafeína	20	Ferrato	100	4	CO1
31	Canal	Cafeína	20	Ferrato	100	9	CO1
32	Canal	Cafeína	20	Ferrato	100	9	CO1
33	Canal	Cafeína	20	Ferrato	200	4	CO2
34	Canal	Cafeína	20	Ferrato	200	4	CO2
35	Canal	Cafeína	20	Ferrato	200	9	CO2
36	Canal	Cafeína	20	Ferrato	200	9	CO2
37**	Canal	Cafeína	20	Ferrato	200	7	CO2
38**	Canal	Cafeína	20	Ferrato	200	7	CO2
39	Canal	Sulfadiazina	20	Ferrato	200	7	CO2
40	Canal	Sulfadiazina	20	Ferrato	200	7	CO2
41	Canal	Enrofloxazina	20	Ferrato	200	7	CO2
42	Canal	Enrofloxazina	20	Ferrato	200	7	CO2
43	Canal	Trimetoprima	20	Ferrato	200	7	CO2
44	Canal	Trimetoprima	20	Ferrato	200	7	CO2
45**	Canal			Ferrato	200	7	CO2
46**	Canal			Ferrato	200	7	CO2

*Las condiciones del carbón activo son siempre las mismas y están descritas en el Apartado 3.4.4.

*pH no modificado: -

** Son los experimentos sobre los cuales se realiza el estudio de la capacidad desinfectante

Una vez realizados, se procede a analizar los resultados obtenidos para así obtener las conclusiones. Estas combinaciones conforman la totalidad de experimentos que se realizarán para este trabajo.

4 Resultados y análisis

4.1 Influencia de variables en el proceso de oxidación

4.1.1 Observaciones

Como consecuencia de la experiencia alcanzada en la puesta en marcha se observa los diferentes factores que se describen a continuación:

Temperatura: La temperatura de las diferentes disoluciones no será un parámetro a variar ya que en una instalación de tratamiento de aguas no se controla la temperatura para la degradación de compuestos, por lo que se trabaja a temperatura ambiente para que así sea lo más real posible.

pH: Se ha demostrado que el pH afecta a la turbidez y degradación de materia orgánica natural, ya que a menor pH se favorece la coagulación debido a que se desestabiliza a los iones y hace que pase el ferrato (Fe VI) a Fe (III). El descenso de la turbidez se ve reflejado al ver claramente como al disminuir el pH las partículas decantan más rápido.

Concentración de Ferrato: Se puede observar como no hay una clara relación en cuanto a mayor concentración de ferrato mayor degradación de cafeína (sustancia utilizada para optimizar el tratamiento). Además, interesa una disolución estable por lo que deberemos buscar disoluciones diluidas de ferrato [13]. Cuando las concentraciones de ferrato son muy altas, los iones de ferrato se descomponen en vez de degradar la cafeína.

Color: El color de la disolución es un claro indicador de la concentración de ferrato y pH de la misma. El aumento de la concentración de ferrato da lugar a un color muy oscuro (morado-marrón). Si el pH se controla, por ejemplo, disminuyéndolo, se observa como la facilidad para formar coágulos y decantar hace que a lo largo del tiempo sea una disolución algo más transparente. Además, con un pH ácido aumenta los iones Fe^{3+} , que le da un color amarillento rápidamente.

Se ha observado como el ajuste de las condiciones de operación ha dado como resultado también un claro beneficio en cuanto la disociación del ferrato de la fase acuosa. Es un factor importante ya que nos permitirá ahorrar tiempo y dinero si ya hay una clara disociación previa además de obtener de primeras un agua más clarificada (menos turbidez).

En la *Figura 10* a continuación, podemos ver la diferencia que tiene el color de la disolución en la que se ajusta el pH y en la que no se ajusta el pH, al acabar la etapa con coagulante.

En todas estas imágenes se utilizó las condiciones de operación CO1 con una concentración de cafeína de 20 mg/L y una concentración de ferrato de 200 mg/L.



Figura 10. De izquierda a derecha: pH no ajustado, pH9, pH4

En las *Figura 11* se puede ver como quedaría el color de la disolución con las condiciones de operación CO₂ y con una concentración de cafeína de 20 mg/L y una concentración de ferrato de 200 mg/L.



Figura 11. De izquierda a derecha: pH9, pH7 y pH4

Se ve como la diferencia entre un pH 7 y un pH 4 es mínima en este aspecto por lo que ajustarlo hasta un pH4 sería algo poco eficiente cuando se utilizan las condiciones de agitación larga (CO₂) para lo que se esta buscando.

Turbidez: Al igual que con el color, con pH bajos (disolución ácida) se puede ver como la aparición de coágulos y partículas decantadas aparecen mucho más rápido, permitiendo así una menor turbidez y un filtrado mucho más favorable.

Tiempos del proceso: Un aumento de la agitación en la disolución con ferrato no hace variar el color (con todo lo que eso conlleva), en todo caso aumenta la turbidez. La clave para una buena degradación es la duración de la disolución a revoluciones bajas o el tiempo en reposo. Por lo que a mayor tiempo del proceso de CFD, se obtendrá una mayor degradación de la cafeína, aunque esta relación no es lineal por lo que habrá que buscar lo más óptimo.

4.1.2 Resultados preliminares

En la *Tabla 6* se observa los diferentes resultados obtenidos en los experimentos previos, en función de la concentración de cafeína inicial o concentración de ferrato, en cuanto a degradación de la cafeína obtenida según el valor de absorbancia obtenido.

Como consecuencia de esta experimentación se extrae parte de las conclusiones del Apartado 4.1.1.

Los experimentos que se muestran en la siguiente tabla son realizados en unas condiciones de agitación corta (CO1)

Tabla 6. Resultado de ensayos previos

Nº experimento	[Cafeína] (mg/L)	[Ferrato](mg/L)	pH	% eliminado
1	10	100	9,1	10,7
2	5	100	9,0	4,0
3	10	200	9,5	20,9
4	10	20	9,2	0
5	20	100	9,4	11,2
7	20	200	9,5	12,0
10	20	300	10,3	9,0

Todos los experimentos se realizan por duplicado para asegurar su correcta realización. El resto de resultados se encuentran en el *Anexo II*.

En estos experimentos preliminares se ve como a mayor concentración de ferrato no se ve una mayor degradación de la cafeína.

4.2 Capacidad oxidante del proceso de CFD

4.2.1 Efecto de la concentración de Ferrato Potásico

Una vez se determina un rango de concentración de coagulante (Ferrato de potasio) a utilizar se estudia cómo afecta a la concentración de cafeína y otros parámetros.

En la *Tabla 7* y *Figura 12* se pueden ver los resultados obtenidos en cuanto a la reducción de cafeína según la concentración de Ferrato de potasio.

Se sigue utilizando el mismo parámetro de respuesta para obtener la variación de concentración de cafeína, la absorbancia. Esto permitirá calcular la cantidad degradada.

Tabla 7. Porcentaje de degradación de cafeína según la cantidad de ferrato

Nº experimento	[Ferrato] (mg/L)	% de eliminación de cafeína
5	100	11,2
6	100	8,4
7	200	12,0
8	200	9,9
9	300	4,2
10	300	9,0
15	500	0
16	500	0

* Concentración inicial de cafeína 20 mg/L

* Condiciones de agitación corta (CO1)

* En este conjunto de experimentos no se ajusta el pH

Tabla 8. Valor medio de degradación de cafeína según la cantidad de ferrato

Nº experimento	Nombre	Valor medio del % de cafeína eliminado
5-6	C20F100	9,8
7-8	C20F200	10,9
9-10	C20F300	6,6
15-16	C20F500	0

* Concentración inicial de cafeína 20 mg/L

* Condiciones de agitación corta (CO1)

* En este conjunto de experimentos no se ajusta el pH

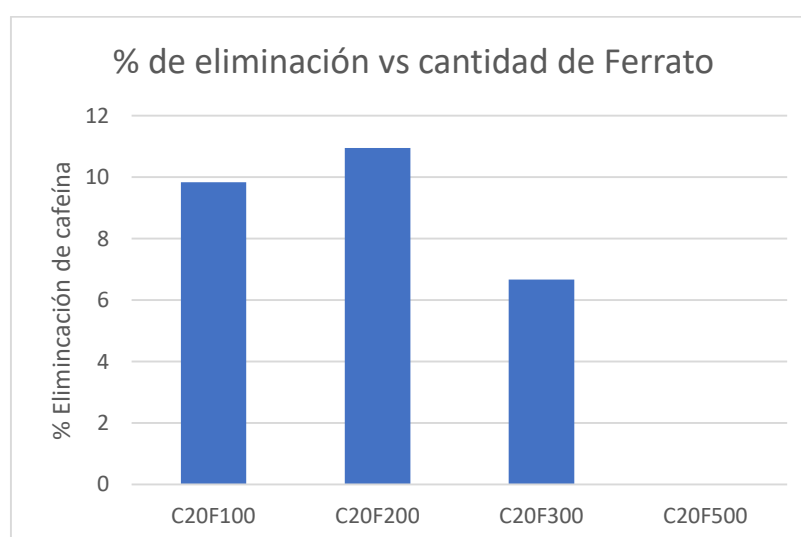


Figura 12. Valores medios de la degradación de cafeína

Como se observa en la *Tabla 8* y en la *Figura 12* un aumento de la concentración de ferrato no se traduce siempre en un aumento de la eliminación de cafeína. En las condiciones estudiadas, concentraciones superiores de ferrato de 200 mg/L empeoran el proceso. Además, cuando se añade 300mg/L y 500mg/L de ferrato el pH sube hasta valores de 10,7 y 11,6 respectivamente.

En la *Tabla 9* se puede ver como la concentración de ferrato afecta a las diferentes variables como pueden ser el pH o la turbidez. Se muestran resultados del tratamiento completo compuesto por el proceso de CFD y adsorción con carbón activo. Además, se puede observar como una mayor concentración de ferrato de potasio no se traduce en una mayor reducción de la cafeína. Lo que sí que es claro es que a mayor concentración de ferrato de potasio hay una mayor inestabilidad ya que los iones de ferrato se descomponen, en vez de degradar la cafeína.

Tabla 9. Variación de valores en función de la concentración de ferrato de potasio

Nº EXP.	Ferrato (mg/L)	pH 0	pH final CFD	Turbidez (NTU)	% Eliminado	Carbón Activo (mg/L)	pH final C.activo	% Elim. C.activo
5	100	9,4	9	101	11,2	10	8,7	15,9
6	100	9,2	9,0	95	8,4	10	8,6	13,3
7	200	9,5	9,3	144	12	10	9,1	14,2
8	200	9,3	9,5	160	9,9	10	9,4	16,0
9	300	10,7	10,0	182	4,2	10	10,1	19,9
10	300	10,3	9,8	189	9,0	10	9,2	20,0
15	500	10,7	11,5	132	0	10	10,5	0
16	500	10,8	11,6	126	0	10	10,6	0

* Concentración inicial de cafeína 20 mg/L

* pH 0 es el pH al inicio del proceso de CFD

* En este conjunto de experimentos no se ajusta el pH

* Condiciones de agitación corta (CO1)

Como se observa en la *Tabla 9*, la eliminación total mediante el tratamiento con las condiciones de operación indicadas esta entre el rango del 55-52%, a excepción de la Trimetoprima que su eliminación es nula.

El pH medio es de 8,5 en la muestra inicial, tal y como se muestra en la *Tabla 4*, por lo que se percibe un ligero aumento del pH al añadir el coagulante. Este pH se mantiene alto, aunque poco a poco va bajando sus valores.

4.2.2 Efecto del pH y las condiciones de operación de CFD

Una de las variables importantes del proceso son los tiempos de agitado, velocidad de agitación, tiempo de reposo o el valor del pH de la disolución cuando trabaja el coagulante. El ajuste de ellos en una ETAP puede venir determinado por muchos factores.

En la *Tabla 10* se puede ver como varia la degradación de cafeína con unas condiciones de operación de agitación corta (CO1) de 1 minuto a 200 rpm en el jar test, 20 minutos a 40 rpm y 60 minutos en reposo decantando. Además, se ajustó el pH a 4 y 9 para ver cómo afecta en la degradación de cafeína.

Tabla 10. Degradación de la cafeína con condiciones de operación CO1

Nº EXP	pH 0	pH final CFD	Turbidez (NTU)	% Eliminado	Carbón Activo (mg/L)	pH final C.activo	% Eliminado C.activo	% Eliminado Total
17	3,9	5,0	0	34,6	10	6,0	13,8	43,7
18	4,0	5,2	0,31	31,8	10	6,0	15,5	42,4
19	8,9	8,9	82	25,8	10	8,2	12,6	35,2
20	8,9	8,9	86	25,7	10	8,3	12,7	35,2

- * Concentración inicial de cafeína 20 mg/L
- * Concentración inicial de ferrato 200 mg/L
- * En este conjunto de experimentos se ajusta el pH
- * Concentración inicial de Carbón Activo 10 mg/L
- * Condiciones de agitación corta (CO1)

En la *Tabla 10* se observa como el ajuste del pH es un claro determinante en la degradación de cafeína, por lo que posteriormente se realizan ensayos manteniendo las CO1, pero reduciendo la concentración de Ferrato de potasio. Los resultados se pueden ver en la *Tabla 11* que hay a continuación.

Tabla 11. Degradación de la cafeína con condiciones de operación CO1

Nº EXP	pH 0	pH final CFD	Turbidez (NTU)	% Eliminado	Carbón Activo (mg/L)	pH final C.activo	% Eliminado C.activo	% Eliminado Total
29	3,9	4,3	0,8	20,0	10	4,7	14,1	31,3
30	3,9	4,4	1,4	18,9	10	4,8	15,6	31,5
31	8,9	8,8	51	8,7	10	8,2	11,8	19,5
32	8,9	8,9	25,3	13,4	10	8,5	10,0	22,1

- * Concentración inicial de cafeína 20 mg/L
- * Concentración inicial de ferrato 100 mg/L
- * En este conjunto de experimentos se ajusta el pH
- * Concentración inicial de Carbón Activo 10 mg/L
- * Condiciones de agitación corta (CO1)

Se observa que reducir la concentración de coagulante afecta significativamente en los resultados obtenidos por lo que se mantendrá a 200mg/L de coagulante, pero ajustando el pH de la disolución.

Se decide cambiar las condiciones de operación para ver cómo afectaría en la eliminación de cafeína. En la *Tabla 12* se ve como se ha variado la degradación de cafeína al mantener la concentración de ferrato en 200 mg/L, pero con las condiciones de operación de agitación larga (CO2) de 1 minuto a 150 rpm, 120 minutos a 30 rpm y 30 minutos en reposo decantando.

Tabla 12. Degradación de la cafeína con condiciones de operación CO2

Nº EXP	pH 0	pH final CFD	Turbidez (NTU)	% Eliminado CFD	Carbón Activo (mg/L)	pH final C.activo	% Eliminado C.activo	% Eliminado Total
33	3,9	4,8	0,2	44,9	10	4,9	16,1	53,8
34	3,9	4,3	0,0	45,5	10	4,7	17,1	54,9
35	8,9	8,3	20,0	36,0	10	8,2	14,0	45,0
36	8,9	8,4	28,0	36,3	10	8,4	12,7	44,0

* Concentración inicial de cafeína 20 mg/L

* Concentración inicial de ferrato 200 mg/L

* En este conjunto de experimentos se ajusta el pH

* Concentración inicial de Carbón Activo 10 mg/L

* Condiciones de agitación larga (CO2)

Se observa una clara mejora con respecto a las condiciones de operación de agitación corta (CO2), ya pasamos en el caso de pH 4 a más del 50% de eliminación con respecto al 31% de eliminación con agitación corta. Pasa de forma similar con pH 9, pasamos a tener una eliminación del 45% con agitación larga, a diferencia de un 22% de eliminación con una agitación corta.

4.2.3 Selección de condiciones de operación óptimas

Tal y como se ha indicado, la degradación de la cafeína es claramente superior con la agitación larga (CO2). Por lo que se selecciona como condición:

- Utilizar las condiciones de operación de agitación larga (CO2)
- Concentración de coagulante 200mg/L
- Ajustar el pH a 7-7,5

Se decide ajustar el pH a valores de 7 ya que sí que es algo viable a niveles industriales y la diferencia de resultado no es tanta tal y como se muestra en la *Tabla 13*.

Tabla 13. Degradación de cafeína con los ajustes del proceso ya definidos.

Nº EXP	pH 0	pH final CFD	Turbidez (NTU)	% Eliminado CFD	Carbón Activo (mg/L)	pH final C.activo	% Eliminado C.activo	% Eliminado Total
37	7,1	8,2	0,2	39,5	10	7,9	17,7	50,2
38	7,2	8,1	0,3	40,4	10	7,8	15,3	49,5

* Concentración inicial de cafeína 20 mg/L

* Concentración inicial de ferrato 200 mg/L

* En este conjunto de experimentos se ajusta el pH

* Concentración inicial de Carbón Activo 10 mg/L

* Condiciones de agitación larga (CO2)

En la *Figura 13* se observa de una forma más visual, la degradación de la cafeína en la etapa de CFD, comparando de los diferentes métodos utilizados según los ajustes descritos con anterioridad.

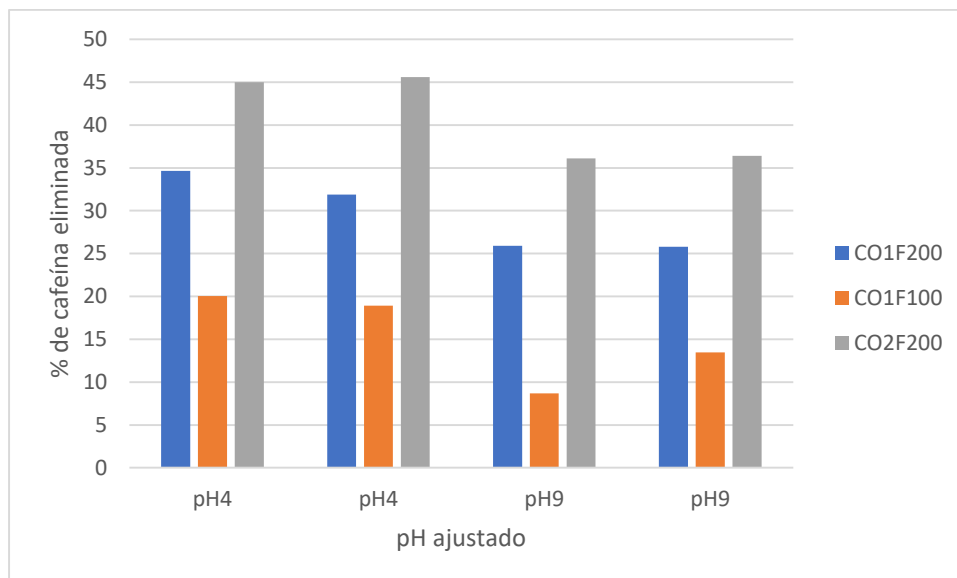


Figura 13. Degradación de cafeína según las condiciones de operación y concentración de ferrato en la etapa CFD

CO1F200: agitación corta y concentración de ferrato de 200 mg/L

CO1F100: agitación corta y concentración de ferrato de 100 mg/L

CO2F200: agitación larga y concentración de ferrato de 200 mg/L

En la *Figura 14* se puede ver la diferencia de resultados según el ajuste de pH y con las condiciones de operación CO2.

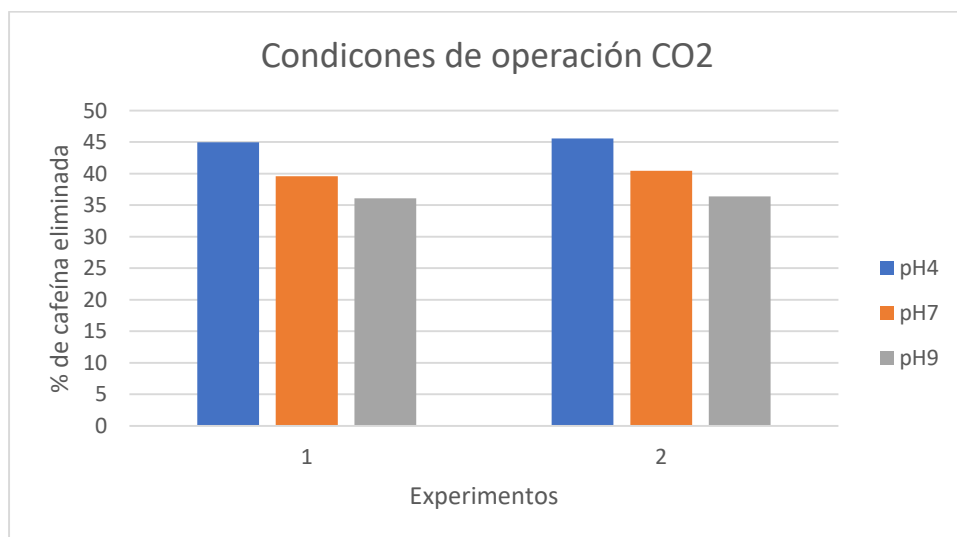


Figura 14. Degradación de cafeína en función del pH en la etapa de CFD con agitación larga

4.3 Proceso combinado de CFD y adsorción

En la *Figura 15* se muestran los resultados de eliminación de la etapa de adsorción con carbón activo, la cual sucede una vez finalizada la etapa de CFD.

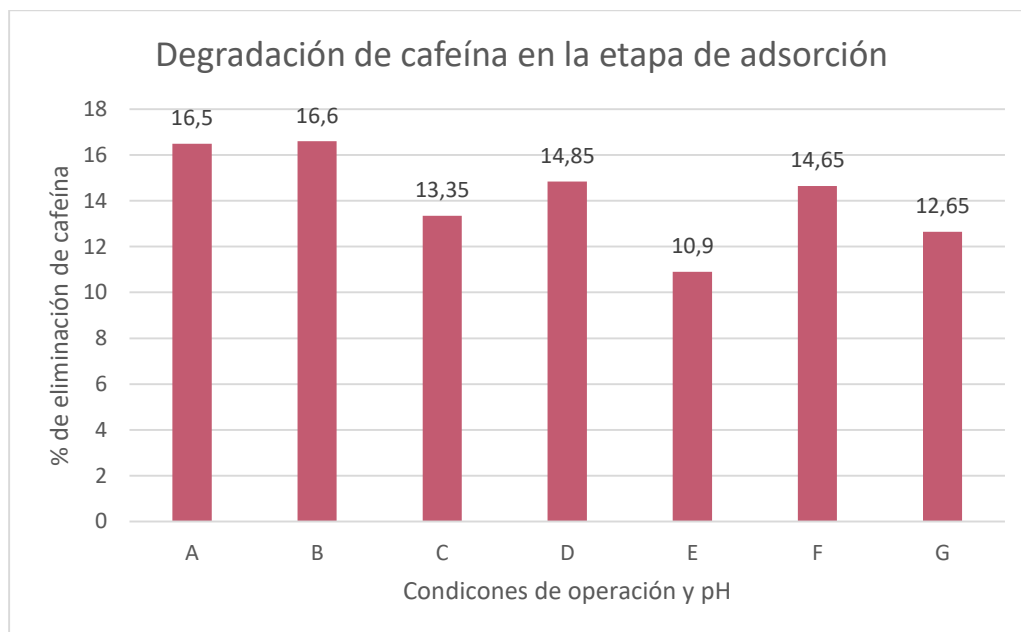


Figura 15. Media de valores de degradación de cafeína en la etapa de adsorción en función de los ajustes del proceso

- A: pH 7, con agitación larga y concentración de ferrato de 200 mg/L (EXP: 37 y 38)
- B: pH 4, con agitación larga y concentración de ferrato de 200 mg/L (EXP: 33 y 34)
- C: pH 9, con agitación larga y concentración de ferrato de 200 mg/L (EXP: 35 y 36)
- D: pH 4, con agitación corta y concentración de ferrato de 100 mg/L (EXP: 29 y 30)
- E: pH 9, con agitación corta y concentración de ferrato de 100 mg/L (EXP: 31 y 32)
- F: pH 4, con agitación corta y concentración de ferrato de 200 mg/L (EXP: 17 y 18)
- G: pH 9, con agitación corta y concentración de ferrato de 200 mg/L (EXP: 19 y 20)

En la *Figura 15* se observa cómo afecta las condiciones de operación en el proceso de CFD y ajuste de pH en la etapa de adsorción con carbón activo.

Se muestra una vez más la influencia del pH sobre la capacidad adsorbente del carbón activo. Además, se ve que la diferencia de adsorción entre pH 4 y pH 7, en igualdad de condiciones de operación (agitación larga) es casi inapreciable, por lo que la gestión de los recursos utilizados será más eficiente al no reducir el pH hasta valores tan ácidos.

Para finalizar, en la *Figura 16* se observa de forma completa el porcentaje de degradación de cafeína en el conjunto del proceso. Y como se venía repitiendo con anterioridad se observa que las diferencias en la degradación de cafeína entre pH 4 y pH 7 en agitación larga con una concentración de ferrato de 200 mg/L no son de vital importancia.

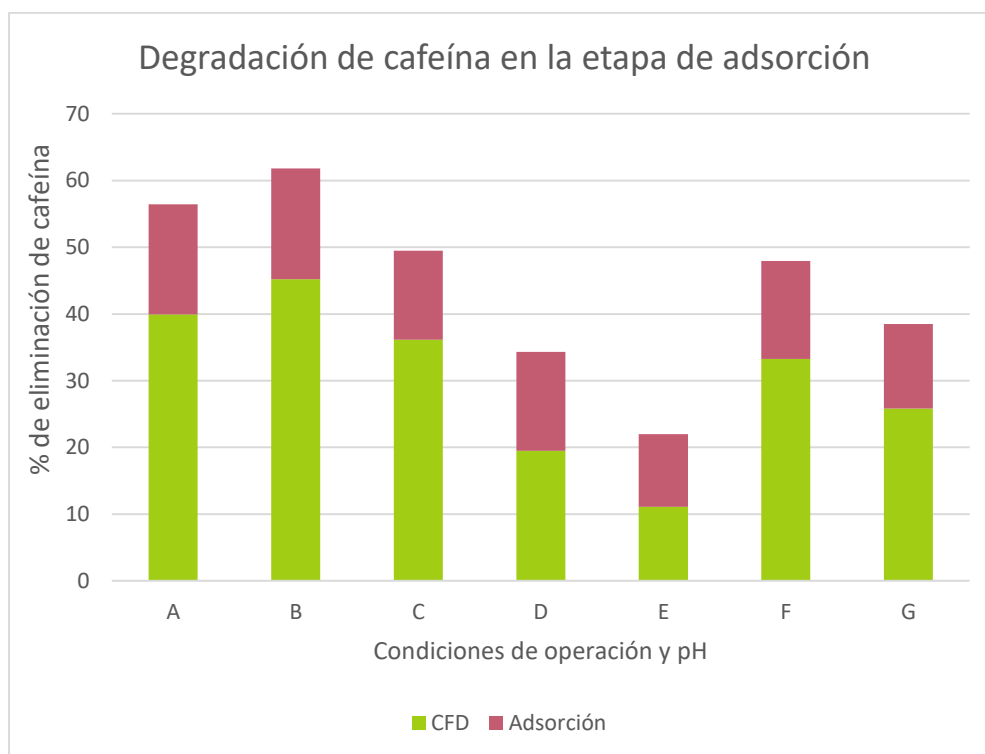


Figura 16. Degradación de cafeína en el proceso global

4.4 Comparativa con coagulantes convencionales

El sulfato de alúmina ($(Al_2SO_4)_3$) es una sal de color blanco. Es el coagulante utilizado habitualmente en las ETAP.

En la *Tabla 14* se muestran los resultados de los experimentos de CFD con sulfato de alúmina, se puede ver el efecto del sulfato de alúmina en la degradación de la cafeína en condiciones de ensayo similares a las utilizadas previamente con el ferrato.

Tabla 14. Degradación de cafeína según la concentración de Sulfato de Alúmina

Nº EXP	Sulfato de alúmina (mg/L)	pH 0	pH final	Turbidez (NTU)	% Eliminado	Carbón Activo (mg/L)	pH final	% Elim. C. activo
21	10	5,6	5,4	97	0	10	6,1	13,2
22	25	4,7	4,4	66	0	10	4,4	9,9
23	50	4,4	4,2	47	0	10	4,2	8,1
24	75	4,1	4,0	30	0	10	4,0	4,3

* Concentración inicial de Sulfato de Alúmina 10 mg/L.

* Condiciones de agitación corta (CO1)

Se observa como el sulfato de alúmina es incapaz de reducir la concentración de cafeína, sustancia utilizada como modelo de los antibióticos, por lo que en una ETAP en la que se esté utilizando este coagulante, la eliminación de cafeína sería nula. Se ve que como el sulfato de alúmina tiende a acidificar la disolución al principio.

La capacidad adsorbente del carbón activo se ve relacionada con el pH de la disolución ya que se reduce su capacidad adsorbente en disoluciones ácidas [11].

4.5 Eliminación de antibióticos mediante el proceso de CFD y adsorción

En la eliminación de antibióticos se muestran los resultados de la degradación de estos en el proceso combinado de CFD y adsorción con carbón activo.

En la *Tabla 15* se muestra los resultados como puede ser la turbidez o el pH además del tanto por ciento de degradación de los compuestos objeto de estudio, los antibióticos, para todo el tratamiento.

Tabla 15. Degradación de antibióticos en todas sus etapas

Nº EXP	Antibiótico [20mg/L] (g)	pH 0	pH final CFD	Turbidez	% Eliminado CFD	pH final C. activo	Turbidez (NTU)	% Eliminado C. activo	% Eliminado Total
39	Sulfadiazina	7,34	8,29	0,9	49,8	9,4	28,9	9,0	54,4
40	Sulfadiazina	7,38	8,16	2,1	55,3	8,5	33,6	5,7	57,9
41	Enrofloxazina	7,3	8,21	0,6	45,8	8,1	20,1	15,2	54,1
42	Enrofloxazina	7,32	8,19	1,0	44,9	8,1	24,3	14,5	52,9
43	Trimetoprima	7,36	7,91	0,1	0	8,0	20,9	0	0
44	Trimetoprima	7,38	8	0,3	0	7,9	19,9	0	0

* Concentración inicial de ferrato 200 mg/L

* En este conjunto de experimentos se ajusta el pH

* Concentración inicial de Carbón Activo 10 mg/L

* Condiciones de agitación larga (CO₂)

Para la eliminación de antibióticos se trabajó con las condiciones de operación acordadas para su máximo rendimiento. Los resultados nos indican una clara eliminación de Sulfadiazina y Enrofloxacina muy similar, en cambio la Trimetoprima ha sido imposible de degradar. Para determinar el tanto por ciento eliminado de antibiótico se sigue utilizando el mismo parámetro de respuesta para obtener la variación de concentración de cafeína, la absorbancia. Esto permitirá calcular la cantidad degradada.

En la *Figura 17* se ve de forma global los valores medios de la degradación de los compuestos objeto de estudio.

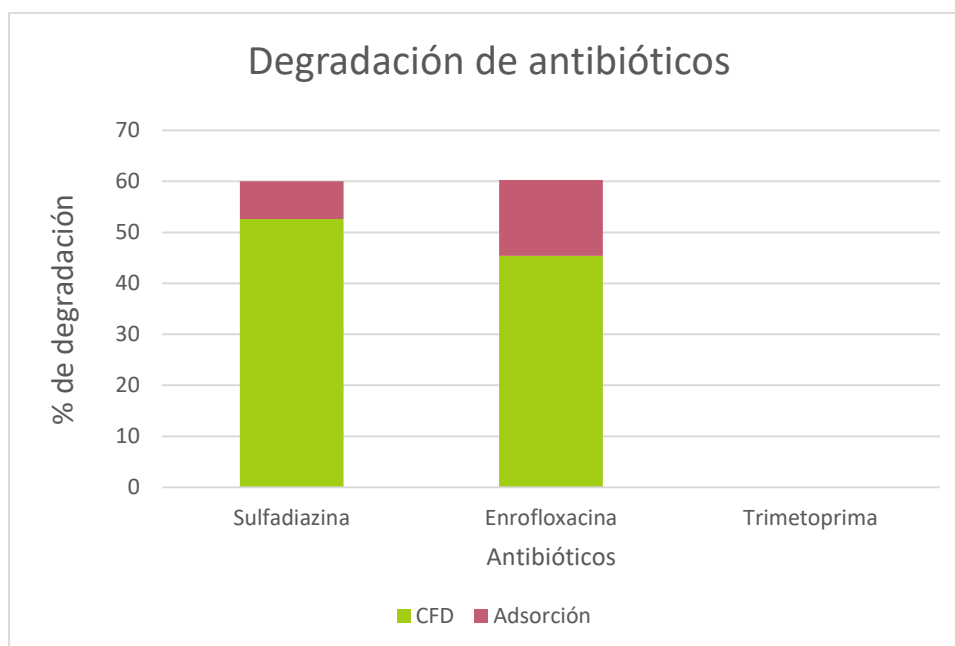


Figura 17. Degradación de los compuestos objetos de estudio en todo el proceso

En otros estudios [14] se ve como si es posible la eliminación de Trimetoprima con diferentes métodos como puede ser la fotoactivación y fotorregeneración de mezcla TiO_2 / PAC. Además, este método nombrado consigue rangos de degradación (90-97%) de antibióticos superiores a los obtenidos en este trabajo.

En cuanto al carbón activo, se ve como en otros proyectos, la adsorción se mejora en condiciones ácidas para sulfadiazina y amoxicilina debido al establecimiento de hidro-enlaces genéticos y la presencia de un grupo carboxilo cargado respectivamente, mientras que la trimetoprima se desempeña mejor en entornos, que tienen un pK_a similar al punto de carga cero que causa mayor repulsión en pH bajos. La adsorción de enrofloxacina apenas se ve afectada por variaciones en el pH debido al establecimiento de enlaces de hidrógeno con la superficie del adsorbente [15].

Aquí puede estar el motivo por el cual la eliminación de Trimetoprima es nula, ya que nos interesan valores de pH inferiores a 7,5, lo que hace que se trabaje en una muestra de carácter ácido.

4.6 Inactivación de microorganismos potencialmente patógenos mediante el tratamiento considerado de CFD y adsorción con Carbón Activo

En este proyecto se busca ver la degradación de antibióticos gracias al ferrato de potasio sin dejar de lado la capacidad desinfectante del proceso. Para ver cuál es la capacidad desinfectante del proceso se realiza el mismo procedimiento que para el análisis del poder oxidante tal y como se muestra en el Apartado 4.2.3, pero sin fortificar la disolución con antibióticos ya que estos afectarían en los resultados por su capacidad bactericida.

La presencia de bacterias coliformes es un indicio de que el agua puede estar contaminada con aguas negras u otro tipo de desechos en descomposición. Generalmente, las bacterias

coliformes se encuentran en mayor abundancia en la capa superficial del agua o en los sedimentos del fondo. La presencia de *Escherichia coli* indica contaminación fecal en agua, ya que este microorganismo es habitante normal del tracto digestivo de animales de sangre caliente y rara vez se encuentra en agua o suelo que no haya sufrido algún tipo de contaminación fecal, por ello se considera como indicador universal.

Se realizan dos ensayos, uno sin cafeína utilizando como siempre agua del Canal Imperial, y además un segundo ensayo en el que se adiciona cafeína a la muestra para analizar el efecto de la presencia de compuestos orgánicos, con las condiciones de operación óptimas con las que se decide trabajar. Se utilizan las condiciones óptimas determinadas en el Apartado 4.2.3.

En la *Tabla 16* se puede ver los valores obtenidos a la vez de la comparación de estos en las *Figura 18* y *Figura 19*. Para realizar esta valoración se utiliza el contador de colonias (Anexo II), enteramente se utilizan equipos de filtración (Anexo II) para así poder cultivar las muestras.

Tabla 16. Valores de la capacidad desinfectante del proceso

Muestra	Coliformes Totales (UFC/100 mL)	E-Coli (UFC/100 mL)	Tiempo (min)
EXPERIMENTO 45 - Sin Cafeína			
Agua Canal	5350	250	0
CFD	10	10	151
C.activo	6	2	181
EXPERIMENTO 46 - Sin Cafeína			
Agua Canal	5350	250	0
CFD	15	10	151
C.activo	3	1	181
EXPERIMENTO 37 - Con Cafeína			
Agua Canal	1725	155	0
CFD	15	10	151
C.activo	20	10	181
EXPERIMENTO 38 - Con Cafeína			
Agua Canal	1725	155	0
CFD	10	10	151
C.activo	45	10	181

* Concentración inicial de ferrato 200 mg/L

* En este conjunto de experimentos se ajusta el pH

* Concentración inicial de Carbón Activo 10 mg/L

* Condiciones de agitación larga (CO₂)

* En los experimentos con contaminante orgánico, la concentración inicial de cafeína 20 mg/L

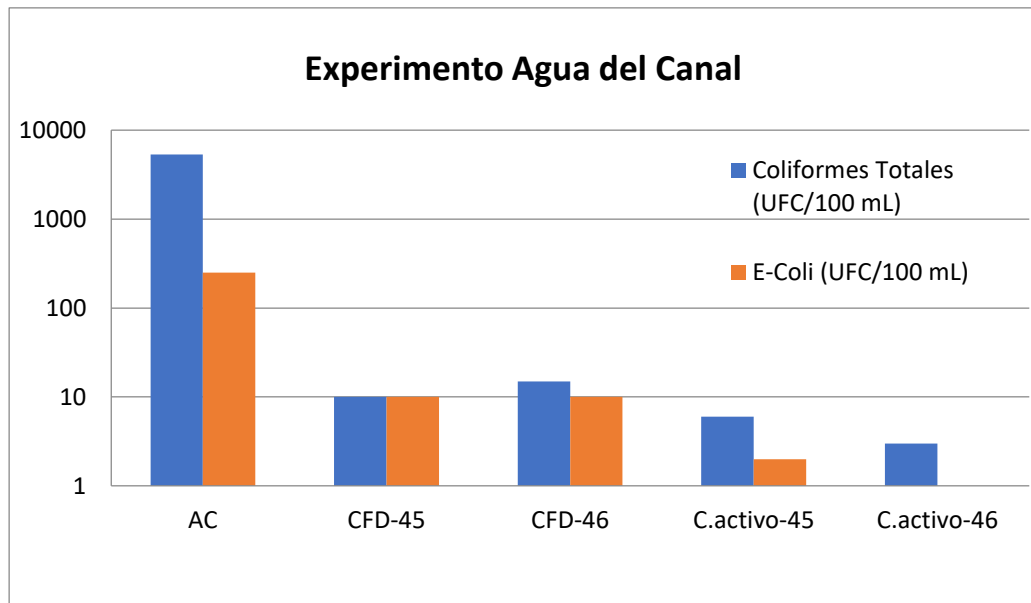


Figura 18. Capacidad desinfectante sin cafeína

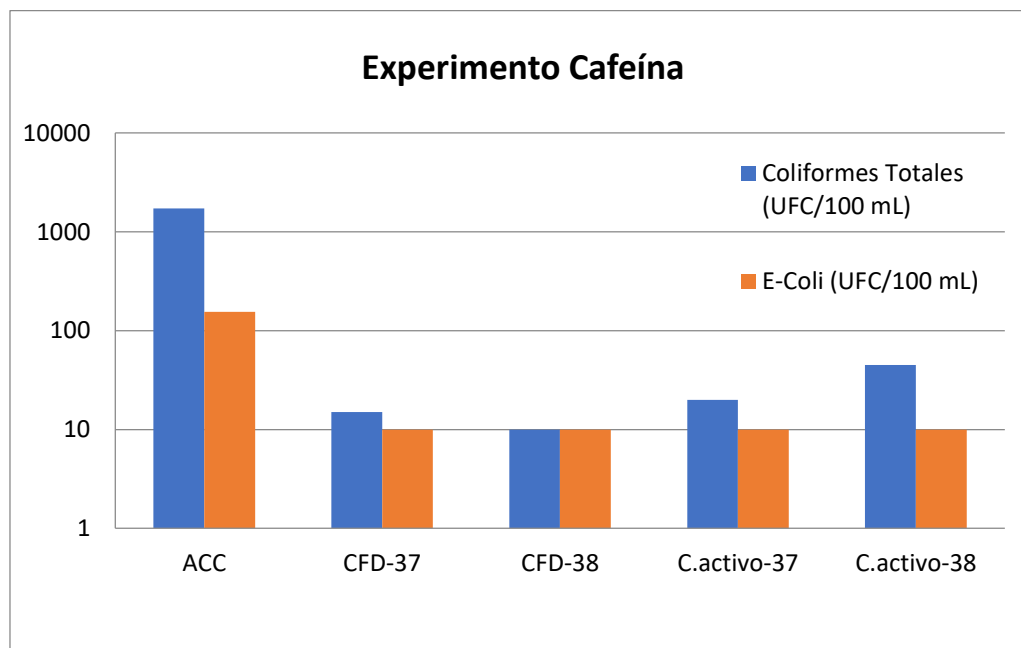


Figura 19. Capacidad desinfectante con cafeína

Se observa en la *Figura 18* y *Figura 19* como la eliminación de microorganismos potencialmente patógenos es prácticamente un éxito, ya que nada más acabar la etapa de CFD ya se elimina más del 99% de Coliformes Totales, y el 96% de E.Coli.

Además, se puede apreciar como la cafeína no tiene una participación determinante en la capacidad desinfectante del proceso, ya que en ambos se obtiene unos valores de desinfección superiores al 90%.

Es verdad que entre la *Figura 18* y *Figura 19* hay diferencias, pero estas se deben a que está muy cerca del límite de detección. También se observa un ligero aumento al final de la *Figura 19*, el cual no tiene importancia ya que estamos en el límite de detección.

En la *Figura 20* podemos ver un ejemplo de cómo es el “cultivo y recuento” de colonias de Coliformes Totales y E.coli.

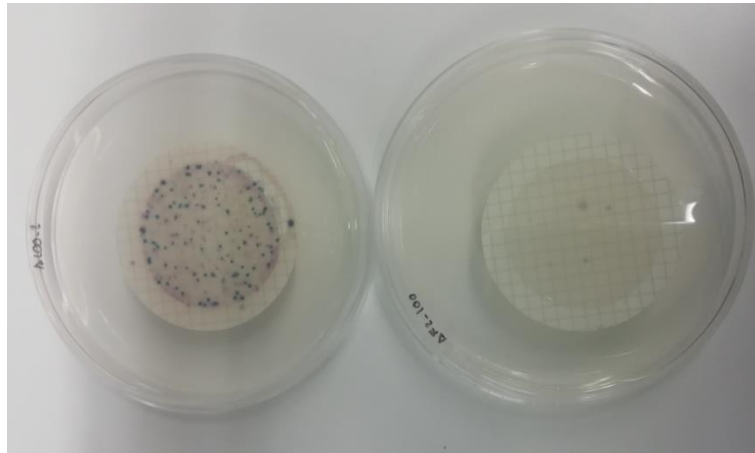


Figura 20. Comparación Inicial/final de colonias del experimento sin cafeína

5 Conclusiones

El desarrollo de la investigación enmarcado en este Trabajo Fin de Grado ha generado las conclusiones que se exponen a continuación:

- El tratamiento combinado y compuesto por una etapa de CFD con Ferrato Potásico y adsorción con carbón activo produce eliminación en el rango de 58-53% para los antibióticos objeto de estudio. Además, el tratamiento propuesto demuestra capacidad desinfectante, alcanzando inactivaciones superiores al 90%.
- El uso de concentraciones de Ferrato Potásico superiores a 200 mg/L no se traduce en un mayor porcentaje de degradación de contaminantes orgánicos para las condiciones de operación estudiadas, afectando a simple vista claramente a la turbidez del agua. Por otro lado, valores superiores al indicado producen un aumento el pH, que requiere de un uso excesivo de ácido para ajustar la muestra al pH que catalogamos como óptimo para buscar un equilibrio entre degradación de contaminantes y viabilidad por temas de salud, capacidad industrial, etc.
- El pH afecta en diferentes modos en el proceso. Una de las más evidentes a simple vista es la sedimentación de los flóculos y la turbidez del agua. Si nos adentramos un poco más se observa como varía degradación de los contaminantes orgánicos seleccionados y adsorción del carbón activo de los contaminantes orgánicos. Por lo tanto, es de vital importancia controlar el pH para obtener un mayor rendimiento del proceso.
- Valores inferiores a pH 7 permiten una mayor degradación de los contaminantes orgánicos objeto de estudio, a excepción de la Trimetoprima. Esto corrobora con otros trabajos que la adsorción de Trimetoprima con carbón activo es mejor en disoluciones de carácter básico.
- Alargar la etapa de agitación y decantación una vez se añade el coagulante (Ferrato Potásico), permite una mayor degradación de los contaminantes orgánicos, además de una disociación del Ferrato de la disolución ya que se puede observar claramente una disolución más clarificada al reducirse la turbidez debido a la sedimentación de los flóculos formados.
- El Ferrato como coagulante tiene un carácter oxidante superior al Sulfato de Alúmina ya que, en los contaminantes orgánicos seleccionados, obtuvieron una degradación nula por parte del Sulfato de Alúmina.
- Las presencias de contaminantes orgánicos no afectan en la capacidad desinfectante del Ferrato ya que en presencia o no de contaminante orgánico, la desinfección del proceso fue superior al 90%, y la diferencia entre ambos es debida al límite de detección del sistema utilizado, ya que casi había una desinfección completa.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Zambrano, S. L. D., & RAMIREZ, L. J. A. (2015). *Desarrollo de la técnica de cromatografía de gases (GC-FID) para la determinación de contaminantes emergentes tipo productos farmacéuticos* (Doctoral dissertation, Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnologías. Tecnología Química).
- [2] Barceló, D., & López, M. J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Jornadas de presentación de resultados: el estado ecológico de las masas de agua. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Sevilla*.
- [3] Calvo-Flores, F. G., Isac-García, J., & Dobado, J. A. (2018). *Emerging pollutants: Origin, structure, and properties*. John Wiley & Sons. 66-68, 2018
- [4] Moles, S., Mosteo, R., Gómez, J., Szpunar, J., Gozzo, S., Castillo, J. R., & Ormad, M. P. (2020). Towards the Removal of antibiotics detected in wastewaters in the POCTEFA Territory: occurrence and TiO₂ photocatalytic pilot-scale plant performance. *Water*, 12(5), 1453.
- [5] Zhang, H., Zheng, L., Li, Z., Pi, K., & Deng, Y. (2020). One-step Ferrate (VI) treatment as a core process for alternative drinking water treatment. *Chemosphere*, 242, 125134.
- [6] Metcalf, L., Eddy, H. P., & Tchobanoglous, G. (1991). *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse* (Vol. 4). New York: McGraw-Hill.
- [7] Chiliquinga Carvajal, M. G. (2018). *Estudio de la remoción electroquímica de anilina Azul BR en aguas residuales industriales mediante la generación in situ de ion Ferrato* (Bachelor's thesis, Quito, 2018.).
- [8] Talaiekhosania, A., Reza Talaeib, M., & Rezaniac, S. "An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater". *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Volume 5, Issue 2, April 2017, Pages 1828-1842.
- [9] Vela, I. Trabajo de Fin de Grado de Ingeniería Química de la EINA. Estudio de la degradación de cafeína presente en aguas mediante la aplicación de ferrato de potasio.
- [10] Jia-Qian Jiang, Barry Lloyd; "Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment" University of Surrey, UK. *Water Research* 36 (2002) 1397–1408.
- [11] Berges, J., Moles, S., Ormad, M. P., Mosteo, R., & Gómez, J. (2021). Antibiotics removal from aquatic environments: adsorption of enrofloxacin, trimethoprim, sulfadiazine, and amoxicillin on vegetal powdered activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(7), 8442-8452.

- [12] Calvo-Flores, F. G., Isac-García, J., & Dobado, J. A. (2018). *Emerging pollutants: Origin, structure, and properties*. John Wiley & Sons. 77, 2018
- [13] Schreyer JM, Ockerman LT. Stability of the ferrate(VI) ion in aqueous solution. *Anal Chem* 1951;23:1312–4.
- [14] Moles, S., Valero, P., Escuadra, S., Mosteo, R., Gómez, J., & Ormad, M. P. (2020). Performance comparison of commercial TiO₂: separation and reuse for bacterial photo-inactivation and emerging pollutants photo-degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(9), 9099-9113.
- [15] Berges, J., Moles, S., Ormad, M. P., Mosteo, R., & Gómez, J. (2021). Antibiotics removal from aquatic environments: adsorption of enrofloxacin, trimethoprim, sulfadiazine, and amoxicillin on vegetal powdered activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(7), 8442-8452.

Lista de figuras

1. Esquema del Ciclo del Agua.....	2
2. Efecto de la coagulación-floculación sobre las partículas	5
3. Estructura tetraédrica del [Fe(IV)]	6
4. Imagen microscópica de los poros del carbón activo	8
5. Estructura molecular de la cafeína (a), sulfadiazina (b), trimetoprima (c) y de la enrofloxacin (d)	10
6. Esquema de un reactor de mezcla perfecta	14
7. Esquema del proceso CFD	15
8. Foto tomada durante el proceso de CFD.....	15
9. Imagen del carbón activo en polvo	16
10. De izquierda a derecha: pH no ajustado, pH9, pH4	20
11. De izquierda a derecha: pH9, pH7 y pH4	20
12. Valores medios de la degradación de cafeína	22
13. Degradación de cafeína según las condiciones de operación y concentración de ferrato en la etapa CFD.....	26
14. Degradación de cafeína en función del pH en la etapa de CFD con agitación larga	26
15. Media de valores de degradación de cafeína en la etapa de adsorción en función de los ajustes del proceso.....	27
16. Degradación de cafeína en el proceso global	28
17. Degradación de los compuestos objetos de estudio en todo el proceso	30
18. Capacidad desinfectante sin cafeína	32
19. Capacidad desinfectante con cafeína	32
20. Comparación Inicial/final de colonias del experimento sin cafeína	33
21. Balanza de precisión marca Sartorius	41
22. Placa agitadora marca JP Selecta	41
23. Jar Test marca VELP SCIENTIFICA, modelo JLT4 Flocculation Tester	42
24. Ph-metro marca Crison, modelo GLP21	42
25. Turbi-metro marca HANNA modelo LP2000.....	43
26. Espectrofotómetro marca THERMOSPECTRONIC, modelo HELIOSα	43
27. Equipo de Filtración marca MILLIPORE y filtros	44
28. Contador de colonias marca Interscience modelo Scan 100	44

Lista de tablas

1. Capacidad oxidante del ferrato de potasio (IV) sobre diferentes compuestos.....	7
2. Capacidad desinfectante del ferrato de potasio (IV).....	7
3. Desglose de los parámetros medidos para el análisis de agua	12
4. Valores promedio iniciales de la muestra real de diferentes parámetros.....	13
5. Planificación de experimentos	17
6. Resultado de ensayos previos.....	21
7. Porcentaje de degradación de cafeína según la cantidad de ferrato	22
8. Valor medio de degradación de cafeína según la cantidad de ferrato.....	22
9. Variación de valores en función de la concentración de ferrato de potasio.	23
10. Degradación de la cafeína con condiciones de operación CO1	24
11. Degradación de la cafeína con condiciones de operación CO1	24
12. Degradación de la cafeína con condiciones de operación CO2	25
13. Degradación de cafeína con los ajustes del proceso ya definidos	25
14. Degradación de cafeína según la concentración de Sulfato de Alúmina	28
15. Degradación de antibióticos en todas sus etapas	29
16. Valores de la capacidad desinfectante del proceso	31
17. Recopilación global de los resultados experimentales de la primera parte.....	45
18. Recopilación global de los resultados experimentales de la segunda parte	48

ANEXO I

Equipos de trabajo

- Balanza de precisión (Sartorius):

Este equipo (*Figura 21*) ayuda a ajustar la masa que necesitamos con una precisión de 0,1 mg

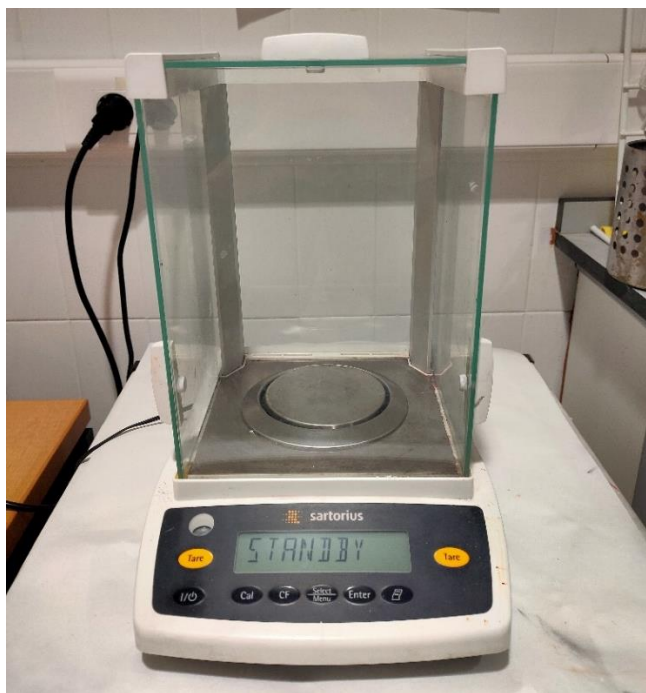


Figura 21. Balanza de precisión marca Sartorius

- Placa agitadora:

Este equipo (*Figura 22*) electrónico utiliza un campo magnético y un imán para mezclar de manera automatizada un solvente y uno o más solutos.



Figura 22. Placa agitadora marca JP Selecta

- Jar Test:

Este equipo (Figura 23) se ayuda de las palas agitadoras, que permite controlar la velocidad (rpm) y tiempo de agitación durante la coagulación-floculación.



Figura 23. Jar Test marca VELP SCIENTIFICA, modelo JLT4 Floculation Tester

- pH-metro:

Este equipo (Figura 24) mide el pH de una disolución con su previa calibración al inicio de la sesión. Se calibra aproximadamente cada 24h con disoluciones tampón a pH 9,21 o a pH 4,01 y a pH 7,00.

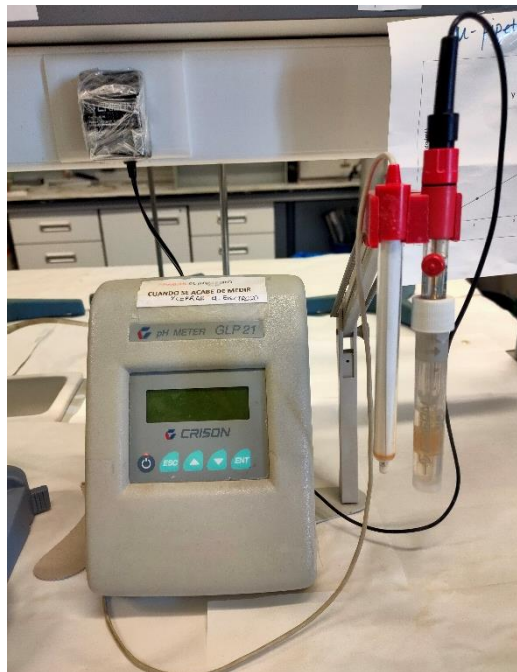


Figura 24. Ph-metro marca Crison, modelo GLP21

-Turbi-metro:

Este equipo (*Figura 25*) permite medir la turbidez de la muestra en estudio.



Figura 25. Turbi-metro marca HANNA modelo LP2000

- Espectrofotómetro:

Este equipo (*Figura 26*) permite realizar medidas de la absorbancia de la muestra a una longitud de onda fija.



Figura 26. Espectrofotómetro marca THERMOSPECTRONIC, modelo HELIOSα

-Equipo de filtración:

El diseño de este equipo (*Figura 27*) permite con el ajuste por presión del embudo, que cierra sobre el soporte de filtración sin pinzas ni juntas, asegurando una filtración sin fugas y una recuperación uniforme de microorganismos.

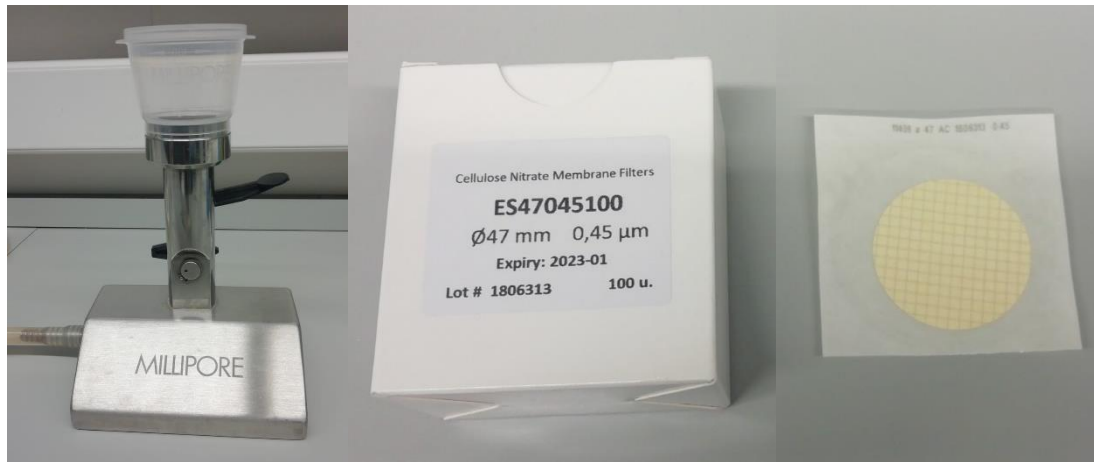


Figura 27. Equipo de Filtración marca MILLIPORE y filtros

-Contador de Colonias:

El contador de colonias (*Figura 28*) permite el recuento de colonias de alta precisión con una comodidad increíble. Simplemente coloque su placa de Petri, establezca la sensibilidad de la superficie táctil y marque cada colonia con cualquier tipo de lápiz. Una señal de sonido indicó cada colonia contada.



Figura 28. Contador de colonias marca Interscience modelo Scan 100

ANEXO II

Recopilación de datos

*Tabla 17. Recopilación global de los resultados experimentales de la primera parte.
Las condiciones de operación en las que se trabaja se denomina CO*

Nº EXP	Matriz	Antibiótico	mg/L	g	Coagulante	mg/L	g	pH 0
			Concentración	Cantidad		Concentración	Cantidad	
1	Canal	Cafeína	10	0.0049	Ferrato	100	0.0515	9.15
2	Canal	Cafeína	5	0.0028	Ferrato	100	0.0519	9.05
3	Canal	Cafeína	10	0.0049	Ferrato	200	0.1001	9.5
4	Canal	Cafeína	10	0.0055	Ferrato	20	0.0106	9.27
5	Canal	Cafeína	20	0.02	Ferrato	100	0.0524	9.45
6	Canal	Cafeína	20	0.02	Ferrato	100	0.0519	9.29
7	Canal	Cafeína	20	0.0205	Ferrato	200	0.1011	9.59
8	Canal	Cafeína	20	0.0205	Ferrato	200	0.1019	9.37
9	Canal	Cafeína	20	0.0201	Ferrato	300	0.1512	10.73
10	Canal	Cafeína	20	0.0201	Ferrato	300	0.1512	10.3
11	Canal	ENR	20	0.0214	Ferrato	200	0.1004	9.57
12	Canal	ENR	20	0.0214	Ferrato	200	0.1006	9.59
13	Canal	ENR	20	0.0205	Ferrato	500	0.25	10.25
14	Canal	ENR	20	0.0205	Ferrato	500	0.25	10.33
15	Canal	Cafeína	20	0.0203	Ferrato	500	0.2511	10.76
16	Canal	Cafeína	20	0.0203	Ferrato	500	0.2508	10.85
17	Canal	Cafeína	20	0.0209	Ferrato	200	0.102	3.98
18	Canal	Cafeína	20	0.0209	Ferrato	200	0.1013	4.05
19	Canal	Cafeína	20	0.0209	Ferrato	200	0.1023	8.9
20	Canal	Cafeína	20	0.0209	Ferrato	200	0.1013	8.94

Tabla 17. Recopilación global de los resultados experimentales de la primera parte.
(Continuación)

21	Canal	Cafeína	10	0.0202	Sulfato de Alúmina	10	0.1855	5.6
22	Canal	Cafeína	10	0.0202	Sulfato de Alúmina	25	0.4686	4.7
23	Canal	Cafeína	10	0.0202	Sulfato de Alúmina	50	0.9203	4.4
24	Canal	Cafeína	10	0.0202	Sulfato de Alúmina	75	1.3866	4.12
25	Destilada	Cafeína	10	0.0101	Ferrato	100	0.0519	8.95
26	Destilada	Cafeína	10	0.0101	Ferrato	100	0.0519	8.57
27	Canal	Cafeína	10	0.0052				
28	Canal	Cafeína	10	0.0052				
29	Canal	Cafeína	20	0.0402	Ferrato	100	0.0505	3.98
30	Canal	Cafeína	20	0.0402	Ferrato	100	0.051	3.96
31	Canal	Cafeína	20	0.0402	Ferrato	100	0.0507	8.98
32	Canal	Cafeína	20	0.0402	Ferrato	100	0.0507	8.94
33	Canal	Cafeína	20	0.041	Ferrato	200	0.1038	3.94
34	Canal	Cafeína	20	0.041	Ferrato	200	0.1022	3.96
35	Canal	Cafeína	20	0.041	Ferrato	200	0.1017	8.97
36	Canal	Cafeína	20	0.041	Ferrato	200	0.1017	8.96
37	Canal	Cafeína	20	0.0206	Ferrato	200	0.1015	7.18
38	Canal	Cafeína	20	0.0206	Ferrato	200	0.101	7.21
39	Canal	Sulfadiazina	20	0.0202	Ferrato	200	0.1017	7.34
40	Canal	Sulfadiazina	20	0.0202	Ferrato	200	0.1016	7.38
41	Canal	Enrofloxazina	20	0.0205	Ferrato	200	0.1015	7.3
42	Canal	Enrofloxazina	20	0.0205	Ferrato	200	0.1011	7.32
43	Canal	Trimetoprima	20	0.0201	Ferrato	200	0.1009	7.36

Tabla 17. Recopilación global de los resultados experimentales de la primera parte.
(Continuación)

44	Canal	Trimetoprima	20	0.0201	Ferrato	200	0.1008	7.38
45	Canal	Cafeína			Ferrato	200	0.1011	7.15
46	Canal	Cafeína			Ferrato	200	0.1006	7.18

*Tabla 18. Recopilación global de los resultados experimentales de la segunda parte.
Las condiciones de operación en las que se trabaja se denomina CO*

Nº EXP	pH 60	Turbidez	% Elim.	mg/L	g	ph C	Turbidez	% Elim.	% Elim. Total	CO
				Cactivo	Cactivo					
1	8.55	56	10.77	10	0.043	8.48	56	19.9	28.53	CO1
2	8.59	59	4.04	10	0.041	8.5	58	23.35	26.45	CO1
3	8.93	160	20.91	10	0.0039	8.89	138	15.08	32.83	CO1
4	8.71	53	0	10	0.0041	8.82	64	5.03	5.03	CO1
5	9	101	11.24	10	0.0033	8.78	107	15.93	25.38	CO1
6	9.02	95	8.43	10	0.0034	8.65	135	13.33	20.63	CO1
7	9.37	144	12	10	0.004	9.12	54	14.28	24.57	CO1
8	9.51	160	9.9	10	0.004	9.45	87	16.06	24.88	CO1
9	10.08	182	4.29	10	0.0041	10.1	70	19.92	23.35	CO1
10	9.89	189	9.05	10	0.0042	9.94	81	20.02	27.26	CO1
11	9.48	139	15.12	10	0.0041	9.25	272	2.6	17.33	CO1
12	9.83	140	15.79	10	0.0043	9.35	220	2.56	17.95	CO1
13	10.5	197	17.35	10	0.004	10.52	114	12.82	27.95	CO1
14	10.63	184	10.3	10	0.0041	10.7	164	17.89	22.35	CO1
15	11.52	132	0	10	0.0044	10.59	74	0	0	CO1
16	11.6	126	0	10	0.0044	10.61	120	0	0	CO1
17	5.07	0	34.66	10	0.0042	6.02	17.89	13.85	43.71	CO1
18	5.29	0.31	31.89	10	0.0043	6.05	14.48	15.55	42.48	CO1
19	8.96	82	25.89	10	0.0047	8.25	62	12.62	35.24	CO1
20	8.99	86	25.79	10	0.0045	8.35	57	12.74	35.24	CO1
21	5.4	97	0	10	0.005	6.16	98	13.12	13.12	CO1
22	4.4	66	0	10	0.0053	4.4	64	9.94	9.94	CO1
23	4.2	47	0	10	0.0054	4.24	89	8.15	8.15	CO1

Tabla 18. Recopilación global de los resultados experimentales de la segunda parte.
(Continuación)

24	4.09	30	0	10	0.0052	4.09	71	4.38	4.38	CO1
25	10.4	11.38	24.65	10	0.0043	9.54	13.45	32.21	48.92	CO1
26	9.84	2.85	49.31	10	0.0042	9.4	27.5	29.25	64.14	CO1
27				10	0.002	8.28	69	2.76	2.76	CO1
28				10	0.002	8.28	72	7.89	7.89	CO1
29	4.34	0.85	20.04	10	0.0043	4.71	25.25	14.17	31.37	CO1
30	4.4	1.4	18.92	10	0.0046	4.81	15.25	15.6	31.57	CO1
31	8.8	51	8.7	10	0.0042	8.29	57	11.86	19.53	CO1
32	8.91	25.39	13.46	10	0.0045	8.52	42.5	10.06	22.16	CO1
33	4.86	0.2	44.98	10	0.0045	4.98	24.06	16.16	53.87	CO2
34	4.3	0.02	45.59	10	0.0045	4.7	21.03	17.1	54.9	CO2
35	8.39	20.05	36.09	10	0.0042	8.2	70	14.07	45.08	CO2
36	8.47	28	36.39	10	0.0044	8.47	61	12.7	44.07	CO2
37	8.23	0.26	39.58	10	0.0045	7.98	23.98	17.73	50.29	CO2
38	8.12	0.39	40.47	10	0.0043	7.89	25.4	15.33	49.59	CO2
39	8.29	0.97	49.85	10	0.0043	9.44	28.94	9.05	54.4	CO2
40	8.16	2.18	55.39	10	0.0042	8.51	33.61	5.7	57.94	CO2
41	8.21	0.69	45.86	10	0.045	8.12	20.17	15.26	54.12	CO2
42	8.19	1.01	44.91	10	0.046	8.11	24.38	14.55	52.93	CO2
43	7.91	0.11	0	10	0.0043	8.02	20.91	0	0	CO2
44	8	0.31	0	10	0.0043	7.98	19.92	0	0	CO2
45				10	0.0045	8.03	75			CO2
46				10	0.0044	7.99	84			CO2